目　　录

表 目 录

第一章　电分析化学导论

将化学变化和电的现象紧密联系起来的学科便是电化学，应用化学的基本原理和实验技术研究物质的组成，分析测试物质的成分含量，就形成了各种电化学分析方法，即称电化学分析或泛称电分析化学。电分析化学作为分析手段，方法多样，应用广泛，有经典的成熟的方法，也有新创的和刚露头角的方法。在技术上日新月异，在理论上不断深入，提高和前进。应用在生产或科学研究中，它不仅是一个分析方法而且也是一种研究的必要工具，能解决一般方法不能解决的某些问题，而所使用仪器简单，便于与计算机联机自动化。它和现代各种仪器分析组成一个完整的生气勃勃的现代分析化学。本章主要介绍电分析化学的分类、基本名词的定义，并对因特网上有关分析化学方面的知识作一简介。

第一节　电分析化学的分类

电分析化学的分类有三次变动。

一、1960 年的分类[1]

在 1960 年美国著名电化学家 G. Delahay，H. A. Laifinen 和法国的 G. Charlot，拟订了一个“电分析化学的分类和命名建议”，征求各国学者的意见，分别发表在“Analytical Chemistry，1960，32 (6) ：103A”和“J. Electroanalytical Chemistry，1960，1：425”上。当时他们建议用滴汞电极的为极谱分析，而用固体电极和静止电极（包括悬汞电极的为伏安法。并根据国际纯粹与应用化学联合会（IUPAC）对非电的物理量和电的物理量符号的规定，把当时所有的分析方法分为三大类：

第一类　没有电极反应。如电导、电导滴定和高频滴定等。

第二类　只有双层现象而法拉第电流等于零。如表面张力法，非法拉第的电池电流，电容电流和双层微分电容电流。

第三类　有电极反应。它又可分为两种。

第一种电解电流等于零（$I=0$）：如电位法和电位滴定法。

第二种电解电流不等于零（$I\neq0$）：

① 短暂的电极过程。如计时电位法，计时电流法和它们的滴定法，电位扫描极谱法，阳极溶出法，极谱及其极谱滴定，控制电位和电流极谱等。

② 加周期性电压或电流成分。如交流极谱和它的滴定法，方波极谱和它的滴定法，单扫描和多扫描示波极谱，交流示波极谱等。

③ 稳态电极过程。如双电流法，库仑滴定等。

二、1963 年的分类[2]

在 1963 年 I. M. Kolthoff 和 Elving 主编的《Treatise on Analytical Chemistry》一书中，以激发方式，对电分析化学方法进行了如下分类。

1. 控制电位的电分析化学方法

溶液静止的：计时电流法，极谱法，伏安法循环伏安法，交流极谱法，方波极谱法等。

溶液搅动的：伏安法，电重量法，库仑分析（E 恒定），直接电导法等。

2．控制电流的电分析化学方法

溶液静止的：计时电位法，控制电流极谱法，加小振幅交流电的计时电位，计时电流法，交流示波极谱法等。

溶液搅动的：伏安法（E 恒定），恒电流电重量法，直接电位法（$I=0$）等。

3．滴定法

溶液静止的：极谱滴定法，双滴汞电极的双电流滴定法等。

溶液搅动或旋转电极：电位滴定法（$I=0$）；一个极化电极的恒电流电位滴定和电流滴定；两个极化电极的恒电流双电位滴定和双电流滴定；电导和高频滴定；库仑滴定（电位、电流指示终点）。

三、1975 年的分类

为适应现代化的要求，1975 年国际纯粹与应用化学联合会（IUPAC）通过了对 1960 年电分析化学方法分类和命名的修改建议[3]，并于 1976 年刊登在 IUPAC 的杂志上。我国科学家高鸿院士是该委员会成员，他于 1984 年将其译成中文出版[4]。现根据以上文献叙述如下。

（一）既不涉及双电层又不涉及电极反应的电分析化学方法

不涉及双电层而无电极反应的电分析化学方法见表 1-1。

表 1-1 既不涉及双电层又不涉及电极反应的电分析化学方法

方法名称	激发信号	独立变量	测量对象	典型的响应曲线	附注
电导法，Conductometry	交流电压频率 $f<0.1$MHz	浓度 c	电导 G	G–c	
电导滴定法，Conductometric titration		试剂的体积 V	电导 G	G–V	
高频电导法，Highfrequency condutometry	交流电压频率 $f<0.1$MHz	浓度 c	电导 G、电纳 B 或导纳 Y	G–c	
高频电导滴定法，High-frequency condutometric titration		试剂的体积 V	电导 G、电纳 B 或导纳 Y		
介电常数分析法，Dielectrometry		浓度 c	相对电容率 ε	ε–c	试剂的体积 V；通常把 ε 看作是介电常数
介电常数滴定法，Dielectrometric titration		试剂的体积 V	相对电容率 ε	ε–V	

（二）涉及双电层现象但不涉及任何电极反应的电分析化学方法

有双电层现象而不考虑任何电极反应的电分析化学方法见表 1-2。

表 1-2　涉及双电层现象但不涉及任何电极反应的电分析化学方法

方法名称	激发信号	独立变量	测量对象	典型的响应曲线	附注
（无合适的名称）	电位差 E	浓度 c	电极与溶液间的界面张力 σ（或与之有关的参数如滴汞电极的滴下时间，极谱极大的相对高度）	σ / $\lg c$	
非法拉第型导纳的测量，Measurement of nonfaradaic admittance	交流电压或电位 E_{ac} 典型值（1～5）mV	直流电位 E	交流电流 $i_{ac}(I_{ac})$	I_{ac} / E	"Tensammetry"（张力法）是广泛使用的名词，但不完美因此不推荐

（三）有电极反应的电分析化学方法

1. 有电极反应并施加恒定激发信号的电分析化学方法

表 1-3　涉及电极反应并使用恒定激发信号的电分析化学方法

方法名称	激发信号（恒定的）	独立变量	体系	测量对象	典型的响应曲线	附注
电位法，Potentiometry	电流（$i=0$）	浓度 c	一个指示电极（或两个指示电极）和参比电极置于同一溶液中	电位 $E=f(c)$	E / $\lg c$	不推荐"零电流电位法 Zero (or null) current potentiometry"等名词
示差电位法，Differential potentiometry			两个指示电极分别放在两个用离子导体连通的两个溶液中	电位 $E=f(c,c')$	E / $\lg c$	不推荐"精密零电位法 Precision null-point potentiometry"
电位滴定法，Potentiometric titration		试剂的体积 V（或其他可测量的量）	一个指示电极（或两个指示电极）和参比电极置于同一溶液中	电位 $E=f(V)$	E / V	不宜推荐"Zero (or null) current potentiometric titration"（零电流电位滴定法）
差示电位滴定法，Differential potentiometric titration			两个指示电极分别放在两个用离子导体连通的两个溶液中	电位 $E=f(V)$	E / V	其中一个指示电极常置于滴定剂中
导数电位滴定法，Derivative potentiometric titration			一个指示电极（或两个指示电极）和参比电极置于同一溶液中	$dE/dV=f(V)$	$\frac{dE}{dV}$ / V	

续表

方法名称	激发信号（恒定的）	独立变量	体　系	测量对象	典型的响应曲线	附　注
反向导数电位滴定法，Inverse derivative potentiometric titration				$dV/dE=f(E)$	$\frac{dV}{dE}$; E	
二级导数电位滴定法，Second derivative potentiometric titration				$d^2E/dV^2=f(V)$	$\frac{d^2E}{dV^2}$; V	
控制电流电位法，Controlled current potentiometry	电流（$i\neq0$）	浓度 c	一个指示电极和一个参比电极置于同一溶液中	电位 $E=f(c$ 或 $\lg c)$	E; $\lg c$	
双指示电极控制电流电位法，Controlled current potentiometry with two indicator electrodes			两个指示电极在同一溶液中	电位 $E=f(c$ 或 $\lg c)$	E; $\lg c$	不宜再推荐"bipotentiometry"
控制电流电位滴定法，Controlled current potentiometric titration			一个指示电极和一个参比电极置于同一溶液中	电位 $E=f(V)$	E; V	
双指示电极控制电流电位滴定法，Controlled current potentiometric titration with two indicator electrodes			两个指示电极在同一溶液中	电位 $E=f(V)$	E; V	不宜再推荐"bipotentiometric titration"
计时电位法，Chronopotentiomtry		时间 t	静止的指示电极在静止的溶液中	电位 $E=f(t)$	E; t	
导数计时电位法，Derivative chronopotentiomtry				电位改变的速率 $dE/dt=f(t)$	$\frac{dE}{dt}$; t	
库仑滴定（恒电流库仑法），Coulometric titration			对流性质量传递至工作电极	指示电极的电位 E，吸收度 A 或者其他的依赖于被电解溶液组成的性质	E; t	当需要指出确定终点的方法时，可用"电位库仑滴定 potentiometric coulometric titration"或"用电位法确定终点的控制电流库仑法 controlled current coulometry with potentiometric end point detection"

续表

方法名称	激发信号(恒定的)	独立变量	体　系	测量对象	典型的响应曲线	附　注
安培法，Amperometry	外加电电动势或电位 E	浓度 c 时间 T 或其他独立变量	一个指示电极和一个参比电极	电流 $i(I)=f(c)$	I c	
双指示电极安培法，Amperometry with two indcator electrodes			两个指示电极置于同一溶液中	电流 $i(I)=f(c)$	I c	不宜再用"双安培法 Biamperometry"
示差安培法，Differential amperometry			两个指示电极分置于两个溶液，用离子导体相连	电流差 $\Delta i=f(c, c')$	Δi c	
安培滴定，Aperometry titration		试剂的体积 V（或其他可测之量）	一个指示电极和一个参比电极	电流 $I=f(V)$	I V	
两指示电极安培滴定法，Amperometric titration with two indcator electrodes			两个指示电极置于同一溶液中	电流 $I=f(V)$	I V	不再推荐"双安培滴定法 Biamperometric titrtion"
计时安培法，Chronoamperometry		时间 t	用于不搅动溶液的静止电极	电流 $I=f(t)$	I t	名词"极谱计时安培法 Polarographic chronoamperometry"用于在滴汞电极一个汞滴的生命期间进行测量的方法
计时库仑，Chronocoulometry				电量 $Q=f(t)$	Q t	常用名词"Potential-step chronocoulometry"建议不用
对流计时安培法，Convective chronoamperometry			对流性质量传递至工作电极	电流 $i(I)=f(t)$	lgI t	
极谱库仑法，Polaroghraphic coulometry			工作电极为滴汞或其他液态金属电极	扩散电流 $i_d=f(Q)$或 $f(t)$	t I_d lgi_d Q	不推荐"微库仑法与毫库仑法"，滴汞电极库仑法比极谱库仑法更明确
电重量分析法，Electrogravimetry			对流性质量传递至工作电极	沉积于工作电极上的物质的质量		名词"内电重量分析法及自发电重量分析法"宜用于指示自发的沉积
电解分离法，Electroseparation				分离		

续表

方法名称	激发信号（恒定的）	独立变量	体　系	测量对象	典型的响应曲线	附　注
电谱法，Electrography	外加电动势 E 或电流 I		通过固体电极上的阴极或阳极溶出使物质进入到吸附在多孔性介质上的电解液中	鉴定或测定被溶出的物质		
控制电位库仑法，Controlled potential coulometry	电位 E	时间 t	对流性质量传递到工作电极	电量 Q $Q=\int_0^\infty i\mathrm{d}t$		不推荐"控制电位库仑滴定"
对流计时库仑法，Convective chronocoulometry				电量 $Q_R=f(t)$		
控制电位电重量分析法，Controlled-potential electrogravimetry			对流性质量传递到工作电极	沉积于工作电极上的物质的质量 m		
控制电位电解分离法，Controlled-potential electroseparation				分离		

2. 涉及电极反应并使用可变型激发信号的电分析化学方法

施加可变型激发信号有大振幅（通常远大于 $2\times2.3RT/FV$，约 0.12V，25 ℃）和小振幅（通常远小于 $2.3RT/FV$，约 0.06V，25℃）激发信号，详细情况分别见表 1-4 和表 1-5。

表 1-4　有电极反应并使用可变型大振幅激发信号的电分析化学方法

方法名称	激发信号	变化方式	体　系	测量对象	典型的响应曲线	附　注
线性电流扫描计时电位法，Chronopotentiometry with linear current sweep	电流 $i(I)$	$i=i^0+at$	不搅动溶液内的静止电极	电位 $E=f(t)$		
电流扫描极谱法（或线性电流扫描极谱法），Current scanning polarography (or polarography with linear current sweep)			滴汞及其他液态金属电极或任何表面不断更新的指示电极	电位 $E=f(i)$ 或 $E=f(t)$		
按程序变化电流的计时电位法，Programmed current chronopotentiometry		$i=f(t)$（单调非线性变化）	不搅动溶液内的静止电极	电位 $E=f(t)$		电流随时间变化的方式必须分别指出
阶梯电流计时电位法，Current-step chronopotentiometry		$i=i_1$	不搅动溶液内的静止电极	电位 $E=f(t)$		名词"反转电流计时电位法 currentreversal chronopotentiometry"宜用于 $i_2=-i_1$ 的条件；"中止电流计时电位法 currentcessation chronopotentiometry"宜用于 $i_2=0$ 的条件

续表

方法名称	激发信号	变化方式	体系	测量对象	典型的响应曲线	附注
循环计时电位法，Cyclic chronopotentiometry		电流周期性地反转 I_1 $-I_1$	不搅动溶液内的静止电极	电位 $E=f(t)$	E t	名词"反转电流循环计时电位法 Cyclic current-reversal chronopotentiometry"、"阶梯电流循环计时电位法 Cyclic current-step chronopotentiometry"通常不使用
交流计时电位法，Alternating current chronopotentiometry		$I_{ac}=\sin\omega t$ I t		电位 $E=f(t)$	E t	
示波极谱，Oscillopolarography			滴汞及其他液态金属电极或任何表面不断更新的指示电极	电位改变的速率 $dE/dt=f(E)$	$\frac{dE}{dt}$ E	
线性扫描伏安法或线性电位扫描计时电位法，Linear sweep voltammetry or chronoamperometry with linear potential sweep	外加电位 E	$E=E^0+at$ E t	扩散性质量传递至表面不断更新的指示电极	电流 $i(I)=f(t)$或$f(E)$	I E或t	名词"静止电极伏安法"常见于文献中；单扫描极谱法是此法的一个特例
流体动力学伏安法，Hydrodynamicvoltammetry			对流性质量传递至任何表面不更新的指示电极	电流 $i(I)=f(E)$	I	
导数伏安法，Derivative voltammetry				电流改变速率 $di/dt=f(E)$ $di/dE=f(E)$	$\frac{di}{dt}$ e或E	
示差伏法，Differential voltammetry			两个指示电极分置于两个溶液中，各配一参比电极	电流差 $\Delta i=f(E)$	Δi E	
极谱法直流极谱法，Polarography or dc. polarography			滴汞及其他液态金属电极或任何表面不断更新的指示电极	电流 $i=f(E)$	I E	从系统命名法的角度来看名词："直流极谱法"是个误称，因它仅仅只表明与交流极谱或射频极谱的区别
导数极谱，Derivative polarography				电流改变的速率 di/dt（或 di/dE）$=f(E)$	$\frac{di}{dt}$ E	

续表

方法名称	激发信号	变化方式	体系	测量对象	典型的响应曲线	附注
示差极谱，Differential polarography			两个喷汞或滴汞（或其他液态导体）电极分别插于两种溶液中，各配一个参比电极	电流差 $\Delta i=f(E)$		
间隙极谱，Tast polarography			与极谱法一样，但仅在汞滴存在期 $t_1\leqslant t\leqslant t_1+\Delta t$ 时记录电流	电流 $i=f(E)$		
单扫描极谱法，Single sweep polarography			滴汞（或其他液态导体）电极或其他表面不断更新的指示电极	电流 $i=f(E)$		在扫描速度很快，致使在扫描期间电极面积的变化完全可以忽略的情况下，可用"线性电位扫描滴汞电极计时电流法"一词
多扫描极谱法，Multisweep polarography		每汞滴扫描一次	滴汞（或其他液态导体）电极或其他表面不断更新的指示电极	电流 $i=f(E)$（一个汞滴生命期间）		
三角波极谱法，Triangular wave polarography			滴汞（或其他液态导体）电极或其他表面不断更新的指示电极	电流 $i=f(E)$		a 和 b 可以相等也可以不相等
三角波伏安法，Triangular wave voltammetry			扩散性质量传递至表面不断更新的指示电极	电流 $i=f(E)$		
循环三角波极谱法，Cyclic triangular wave polarography			滴汞（或其他液态导体）电极或其他表面不断更新的指示电极	电流 $i=f(E)$		
循环三角波伏安法，Cyclic triangular wave voltammetry			扩散性质量传递至表面不断更新的指示电极	电流 $i=f(E)$		

续表

方法名称	激发信号	变化方式	体系	测量对象	典型的响应曲线	附注
脉冲极谱法，Pulse polarography			滴汞（或其他液态导体）电极或其他表面不断更新的指示电极	电流 $i=f(E)$		本方法与极谱法的区别是在一个汞滴生长期间所加的脉冲数目不同
导数脉冲极谱法，Pulse polarography				电流差 $\Delta i=f(E_1)$ di/dt（或 di/dE_1）$=f(E_1)$		被测的对象是两个电流间的差，一个是在测量期间流过的直流电流，另一个是在相应期间流过前一个汞滴的直流电流
极谱法，Kalousck			滴汞（或其他液态导体）电极或其他表面不断更新的指示电极	电流 $i=f(E)$		E_1 的变化是：①E_1 的值比 E^0 正，②比 E^0 负，③等于 E^0，这里只表示第一种根据 E^0 的位置，E_1 的变化范围和记录的方法可得到不同的响应曲线
双电位阶梯计时安培法，Double potential step chronoamperometry			在不搅动溶液中静止电极为指示电极	电流 $I=f[(t+t_1)+(t-t_2)]$		在本方法及上一方法中 E_1 的值必须与开路电位不同
双电位阶梯计时库仑法，Double potential step chronocoulometry				电流 $Q=f[(t+t_1)+(t-t_2)]$		
电荷增量极谱法，Incrementalc harge polarography	电量 Q	将电荷 Q' 在汞滴的生长期 t' 时很快注入于汞滴	汞滴或其他金属液态电极与一参比电极	电位 $E=f(t-t')E$ 对 $(t-t')^{1/2}$ 作图的截距		

表 1-5 有电极反应并使用可变型小振幅激发信号的电分析化学方法

第一类方法

方法名称	激发信号	变化方式	体系	测量对象	典型的响应曲线	附注
叠加交流计时电位法，Chronopotentiometry with superimposed alternating current	电流 i	$i=i_{dc}+I_{ac}\sin\omega t$	任何指示电极	电位 $E=f(t)$		

续表

方法名称	激发信号	变化方式	体系	测量对象	典型的响应曲线	附注
台阶极谱，Staircasepolarography	外加电位	$E=E^0+\sum_{n=0}^{0}(\Delta E)$ 汞下滴时间；t_1；E；ΔE	滴汞（或其他液态导体）电极或其他表面不断更新的指示电极	电流 $i=f(E)$	I；E	n=台阶的数目
示差脉冲极谱，Differential pulse polarography		取样间隔；E；汞下滴时间 1个脉冲/每滴	滴汞（或其他液态导体）电极或其他表面不断更新的指示电极	电流差 $i=f(E^0)$ 或 $i=f(E_1)$	I；E	被测的对象是两个电流之差，一个是在测量期间流过的直流电流，另一个是加上脉冲前一瞬间流过的电流。此法有时也称导数脉极谱
交流极谱，AC polarography		$E_{dc}=E^0\pm at$ E_{dc}；E；t $E_{ac}=\theta_{ac}\cdot\sin\omega t$	滴汞（或其他液态导体）电极或其他表面不断更新的指示电极	交流电流 $i_{ac}=f(E_{dc})$	i_{ac}；E_{dc}	外加电压中的交流成分的频率一般小于是1kHz，通常为(50～60)Hz，激发信号中的周期性成分可能是非正弦波型的，如三角波或锯齿波，这时叫叠加周期性电压极谱或称叠加三角波极谱
方波极谱，Squarewave polarography		测量区间 $E_{dc}=E^0\pm at$ 测量区间；E_{dc}；E；t	滴汞（或其他液态导体）电极或其他表面不断更新的指示电极	方波电流 $I_{sw}=f(E_{dc})$	I_{sw}；E_{dc}	此法可以看成是小振幅Kalousek极谱的变种，它和示差脉冲极谱的不同，在于它所测量的是周期性变化的电流而不是直流
交流电压极谱，AV polarography	电流 i 及外加电位 E	$i=i_{ac}\sin\omega t$ $E_{dc}=E^0\pm at$	滴汞（或其他液态导体）电极或其他表面不断更新的指示电极	方波电压 $E_{ac}=f(E_{dc})$	E_{ac}；E_{dc}	
交流电压计时电位法，Alternating voltage chronopotentiometry		I_{ac}=常数 $E_{ac}=E_{ac}\sin\omega t$	滴汞（或其他液态导体）电极或其他表面不断更新的指示电极	交流电流 $i_{ac}=f(t)$	i_{ac}；t	

续表

第二类方法

方法名称	激发信号	变化方式	体系	测量对象	典型的响应曲线	附注
多次谐波交流极谱，Higherharmonic ac polarography	直流电压 E_{dc} 叠加交流电压	$E_{dc}=E^0\pm at$ $E_{ac}=E_{ac}\sin\omega t$	滴汞（或其他液态导体）电极或其他表面不断更新的指示电极	交流电流 $i_{ac}=f(E_{dc})$	二次谐波 三次谐波 i_{ac} E_{dc}	交流电流中的多次谐波被滤出，在多次谐波交流极谱中二次谐波交流极谱用得最多
具有相位敏感整流的多次谐波交流极谱，High harmonic ac polarography with phase sensitive rectification					i_{ac} E_{dc}	
解调极谱，Demodulati on polarography		$E_{dc}=E^0\pm at$ $E_{ac}=E_{ac}\sin\omega t\times(1+m\sin\omega_m t)$ ω_0 ω_m E_{dc} E t	滴汞（或其他液态导体）电极或其他表面不断更新的指示电极	法拉第解调电流 $i_{FD}=f(E_{dc})$	i_{FD} E_{dc}	i_{FD}为法拉第解调讯号，其频率为ω_m，i_{FD}来源于指示电极法拉第导纳的非线性性质
射频极谱或rf极谱，Radic frequency polarography or rf polarography	直流电位E_{dc}叠加高频交流电压E_{ac}并用方波频率f_S调制	$E_{dc}=E^0+at$ $E_{ac}=E_{ac}\sin\omega t$ E E_{ac} E_{dc} t	滴汞（或其他液态导体）电极或其他表面不断更新的指示电极	法拉第整流电流 $I_{FD}=f(E_{dc})$	I_{FD} E_{dc}	典型的f_{ac}为(0.1～6.4)MHz，f_S为225Hz i_{FR}用lowpass-filter滤出，并仅在汞滴的后期记录
调制极谱，Modulation polarography	直流电位E叠加两个周期性电压E_1和E_2	E_1和E_2可以是正弦波或是三角波等 $E_{dc}=E_0+at$	滴汞（或其他液态导体）电极或其他表面不断更新的指示电极	交流电流 $I_{ac}=f(E_{dc})$	I_{ac} E_{dc}	$E_1\neq E_2$，ω_1及ω_2一般相差较大，具有phase sensitise rectification的响应曲线，由于不同频率的结合而产生的成分已经过滤
双音调极谱，Double-tone polarography	直流电位E叠加两个周期性电压E_1和E_2	$E_{dc}=E_0\pm at$ $E_1=E_1\sin\omega_1 t$ $E_2=E_2\sin\omega_2 t$	滴汞（或其他液态导体）电极或其他表面不断更新的指示电极	交流电流 $I_{ac}=f(E_{dc})$	$\omega_2-\omega_1$ $2(\omega_2-\omega_1)$ $2\omega_1-\omega_2$ I_{ac} E_{dc}	E_1和E_2相等，并且很小，一般≤25mV，ω_1和ω_2都小且稍有差异；f_1（$=\omega_1/2\pi$）<100Hz 通常由于频率差$\omega_2-\omega_1$，$2(\omega_2-\omega_1)$及$2\omega_2-\omega_1$而产生的讯号一并记录

续表

方法名称	激发信号	变化方式	体系	测量对象	典型的响应曲线	附注
高电平法拉第整流法，High-levet faradaic rectification	直流电位 E_{dc} 上叠加一连串脉冲	$E_{dc}=E_0+at$	滴汞(或其他液态导体)电极或其他表面不断更新的指示电极	法拉第整流电流，faradaic rectification current $i_{FD}=f(E_{dc})$		典型脉冲振幅 $\Delta e=(0.3\sim1)$V 脉冲持续时间 $t_1=1\sim30\mu s$ 两脉冲间的时距 $t_2=1$ms

第二节　电分析化学中的术语及符号

国际纯粹与应用化学联合会分析化学组电分析化学委员会于 1985 年在 Pure and Applied chemistry[5]刊登了建议采用的电分析化学定义、名词和符号。我国科学家高鸿教授已将其译成中文出版[4]。本书内容根据以上文献及有关资料编写[6~8]，并采用我国法定计量单位制[9]。

面积(电极溶液界面的)(Area)　符号 A，单位为 m^2（米^2）。

电极-溶液界面的面积是几何学上的或投影的面积，忽略表面上的崎岖不平。

主体浓度(Bulk concentration)　符号 c_B，单位为 $mol\cdot m^{-3}$（摩・米$^{-3}$）。

在任何涉及建立浓度梯度的电化学技术中，在电极内部或者在与电极接触的溶液中，物质 B 的主体浓度是某些地点物质 B 的总浓度或分析浓度，这些点离电极溶液界面是如此遥远，以致在所考虑的时刻，物质 B 的浓度梯度为零。通常 B 的主体浓度被看作是当电流不通过电解池和电极与溶液之间不发生任何反应时，存在于电极和溶液各处的 B 的总浓度或分析浓度。能够产生 B 或消耗 B 的任何均相反应或者其他过程均不存在时，B 的主体浓度就是加上激发信号以前 B 的总浓度或分析浓度。

电导(Cunductance)　符号 G，单位为 S（西）。

电导是电阻的倒数。$G=1/R$；式中 R 为电阻，单位为欧姆，Ω。则

$$R=\rho L/A$$

式中，L 为导体的长度，单位为 cm；A 为导体截面积，单位为 cm^2；ρ 为电阻率，单位是 $\Omega\cdot cm$。

电导率(Conductivity)　符号 κ，是电阻率(ρ)的倒数。

$$\kappa=1/\rho$$

电导率（κ）单位为 $S\cdot cm^{-1}$（西・厘米$^{-1}$），表示相当于长度为 1cm 截面积为 $1cm^2$ 的导体的电导。对于电解质导体，则相当于 $1cm^3$ 的溶液在距离为 1cm 的两电极间所具有的电导。

摩尔电导（Molar conductance）　符号 Λ。

是指含有 1mol 电解质的溶液在距离为 1cm 的两电极间所具有的电导。

如果 1mol 溶质的溶液体积为 V（cm^3）则

$$\Lambda=\kappa \cdot V$$

式中 κ 为电导率。Λ 的单位为 $S \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}$（西·厘米^2·摩$^{-1}$）。

化学修饰电极（Chemically modified electrode，CME）[10]

化学修饰电极是由导体或半导体材料制作的电极，在电极表面涂敷了单分子的、多分子的、离子的或聚合物的具有选择性的薄膜，借 Faraday（电荷传输）反应或界面电位差（不是净电荷传输）而呈现出此修饰膜的化学、电化学以及/或光学的性质。

电流(Electric current）　符号 i，I，单位为 A（安）。

指的是分别与工作电极或指示电极上的纯氧化反应和纯还原反应的电流。规定阳极电流为正号，阴极电流为负号。

直流电流（Direct current）仅表示含有恒定（不随时间改变的）成分和周期性改变的电流成分中的恒定成分。

法拉第电流（Faradaic current）　无符号，单位为 A（安）。

是由于某种化学物质的氧化或还原而产生的电流。

纯法拉第电流(Net faradaic current）　无符号，单位为 A（安）。

是指通过一个指示电极或工作电极的所有法拉第电流的代数和。

法拉第型解调电流(Faradaic demodulation current）　符号 i_{FD}，I_{FD}，单位为 A（安）。

当指示电极或工作电极受到具有不同频率的两种相互调制的电位的作用时，由于与电极反应有关的调解作用而产生的电流，称为法拉第型解调电流。

法拉第型整流电流(Faradaic rectification current）　符号 i_{FR}，I_{FR}，单位为 A（安）。

当指示电极或工作电极上加上外加电位的平均数值为一定的任何周期性变化的电位时，由于电极反应的整流的性质而产生的电流，称为法拉第型整流电流。

瞬时电流(Instantaneous current）　符号 i_t，I_t，单位为 A（安）。

（1）在滴汞电极上，瞬时电流 i_t 是指从前一汞滴下落的时刻算起，到时间 t 那个时刻，通过电极的总电流。

（2）在任何电极上，瞬时电流 i_t 是指从电解开始的那一时刻算起，到时间 t 那一时刻，通过电极的总电流。

双电层电流(Double-layer current）　符号 i_{DL}，I_{DL}，单位为 A（安）。

与电极-溶液界面双电层充电有关的非法拉第电流，称为双电层电流或电容电流（Capacity current）或充电电流（Charging current），可用下式表示：

$$i_{DL}=d(\sigma A)/dt$$

式中，σ 为双电层的表面电荷密度，A 为电极-溶液界面的面积，t 为时间。(符号中的下标 DL 必须用大写字母，以免与“极限扩散电流”的符号混淆。)

极限电流(Limiting current）　符号 i_l，I_l，单位为 A（安）。

当电极反应的速率随着外加电位的改变而增大时，法拉第电流达到一个极限值，称为极限电流。在一定的电位范围内，极限电流的大小与电位无关，可以从测得的总电流减去相应的残余电流而得。极限电流可以是吸附电流，催化电流，扩散电流或动力电流，也可能包括迁移电流（见图 1-1)。

迁移电流(Migration current）　符号 i_m，I_m，单位为 A（安）。

一个离子型的电极活性物质在指示电极或工作电极上还原或氧化时，由于电迁移达到电

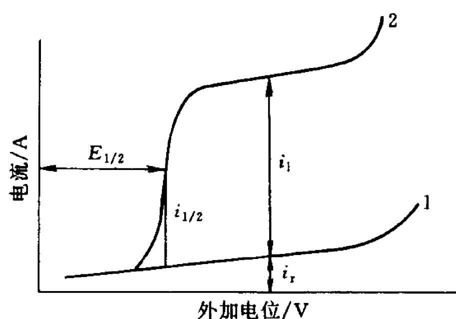


图 1-1　理想的极谱图
1 - 空白溶液；
2 - 加入电极活性物质后

极而产生的电流，称为迁移电流。其符号规定：对阳离子的还原或阴离子的氧化，电流为负值；对阳离子的氧化或阴离子的还原，电流为正值。因此，迁移电流或使总电流增大，或使总电流减小。总之，增加支持电解质的浓度，因而增加溶液的电导，可减小电活性离子的迁移数，能使迁移电流趋近于零。

极限迁移电流(Limiting migration current)　符号 $i_{m,l}$，$I_{m,l}$，单位为 A（安）。

当电极反应速率随外加电位的改变而增加时，迁移电流达到一个极限值，这个值被称为极限迁移电流。

扩散电流(Diffusion current)　符号 i_d，I_d，单位为 A（安）。

它是法拉第电流，它的大小决定于电化学过程的反应物向电极-溶液界面的扩散速率以及反应物离开电极-溶液界面的扩散速率。可用 Ilkovic 方程表示：

$$i_d = 706nc_B^0 D_B^{1/2} m_t^{2/3} t^{1/6}$$

式中　i_d——扩散电流（瞬时扩散电流），A；

c_B^0——电极活性物质的主体浓度，$mol \cdot cm^{-3}$；

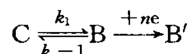
D_B——电极活性物质的扩散系数，$cm^2 \cdot s^{-1}$；

n——电极反应中的电子数；

m_t——滴汞电极中汞的流速，$g \cdot s^{-1}$；

t——汞滴生命期，s。

对于反应历程



$$C \underset{k-1}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} B \xrightarrow{+ne} B'$$

通常有两种情况，第一种，由非电极活性物质 C 生成物质 B 的反应速率很小，电流受 B 向电极表面的扩散速率所控制。第二种，在溶液主体中，C 与 B 间达到平衡时，C 的量远大于 B，C 扩散到电极表面并很快转化为 B，B 在电极上还原，其电流受 B 的扩散速率所控制。

极限扩散电流(Limiting diffusion current)　符号 $i_{d,l}$，$I_{d,l}$，单位为 A（安）。

当电极反应速率随着外加电位的改变而增加时，扩散电流达到一个极限值，其大小与电位无关，此值称为极限扩散电流。

残余电流(Residual current)　符号 i_r，I_r，单位为 A（安）。

在电解空白溶液（即不含有被研究的对象的溶液）时，在任意电位处所得的电流称为残余电流（见图 1-1）。

峰电流(Peak current)　符号 i_p，I_p，单位为 A（安）。

在线性扫描极谱法、伏安法、循环伏安法以及类似的方法中，在一次扫描时由于物质 B 的还原或氧化而产生的电流峰的最大值，称为峰电流（见图 1-2）。在最大电流出现之前，物质 B 的还原或氧化产生的法拉第电流单纯地随着外加电位的增加而增加；在最大电流出现之后，电流单纯地随外加电位增加而减少，因为向电极-溶液界面输送物质 B 的速率小于电解物质 B 在界面消耗的速率。对于受扩散控制的极谱电流可由 Randles-Ševčik 方程表示：

$$i_p = Kn^{3/2}c_B^0 D_B^{1/2} m_t^{2/3} t_p^{2/3} v^{1/2}$$

式中 i_p——峰电流，μA；

c_B^0——电极活性物质B在溶液中的分析浓度，mmol·L^{-1}；

n——电极反应中的电荷数；

D_B——B的扩散系数，$cm^2 \cdot s^{-1}$；

m_t——滴汞电极中汞的流速，mg·s^{-1}；

t_p——电流峰出现的时间，由汞滴开始生成算起，s；

v——电位扫描速率，V·s^{-1}。

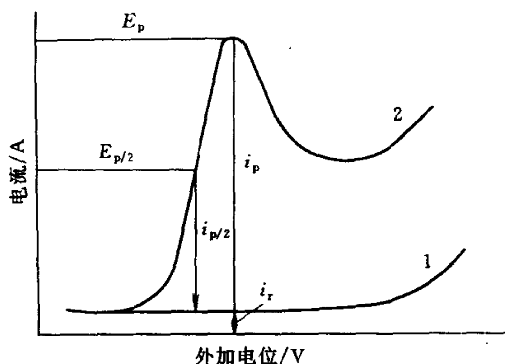


图1-2 理想的单扫描极谱图

1—空白溶液；2—加入电极活性物质后

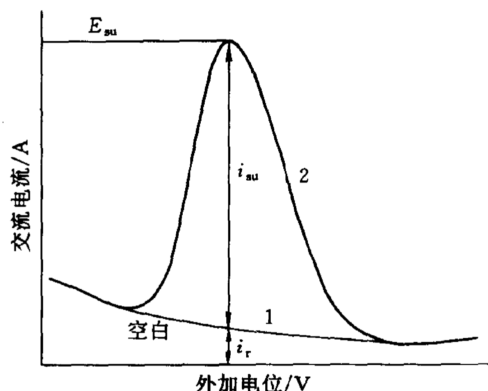


图1-3 理想的交流极谱图

1—空白溶液；2—加入电极活性物质后

"峰电流"一词还用来表示在其他方法，如交流极谱、示差脉冲极谱和导数极谱中，由于电极活性物质的还原或氧化而产生的最大的法拉第电流。但是，这些方法中的电流-电位曲线的由来和上述的情况不同，因此对这些方法建议用"巅"，"巅电流"及"巅电位"。

交流电流(Alternating current) 符号 i_{ac}，I_{ac}，单位为A（安）。

这个名词专用于正弦波，其他所有的波应称为"周期性"波。

吸附电流(Adsoption current) 符号 i_{ads}，I_{ads}，单位为A（安）。

一个大小依赖于外加电位的法拉第电流，在任何个别的外加电位下，它的大小取决于电极活性物质（或者电活性物质的氧化或还原产物）在指示或工作电极上吸附的速率或程度。

极限吸附电流(Limiting adsorption) 符号 $i_{ads,l'}$，$I_{ads,l'}$，单位为A（安）。

当电极活性物质的还原或氧化速率随着外加电位的改变而增加时，吸附电流能够达到的极限值。此时它的大小与电位无关。"吸附电流"和"极限吸附电流"两个名词不适用于：①在含有一种电极活性物质的溶液中，由于加入一个非电极活性的表面活化剂而使电流增大或减小者；②由于吸附或解吸对双电层电流的影响而产生的表观波。

顶电流(Apex current) 符号 i_{ap}，I_{ap}，单位为A（安）。

在测量非法拉第导纳（或在张力法）中，当一个非电极活性物质在指示电极表面吸附或解吸时，交流电流对外加电位的作图呈现极小或极大。这个极大或极小可称为"顶"(apex)，以强调它的非法拉第性质。"顶"上最大的电流值称为顶电流，与之对应的外加电位称顶电位。

巅电流(Summit current) 符号 i_{su}，I_{su}，单位为A（安）。

在交流极谱、示差脉冲极谱、导数极谱、方波极谱以及类似的方法中，一种与物质B有关的电流成分的最大值，称为巅电流（见图1-3）。通常这种电流成分是法拉第型，而极大的

产生是因为电极反应速率随电位的变化速率具有一极大值。当电流成分是非法拉第型（当物质 B 与其说是电极活性的，还不如说是表面活性的）时，也会出现类似的极大。对于后种情况，建议采用“顶电流”。

催化电流(Catalytic current) 符号 i_{cat}，I_{cat}，单位为 A（安）。

从一个含有物质 A 和物质 B 的溶液中得到的法拉第电流可能大于在相同的实验条件下，从相同的单独 A 的溶液和单独 B 的溶液得到的两个法拉第电流之和。增加的这部分电流称为“催化电流”。如：①B 在电极-溶液界面被还原或氧化产生 B′，通过化学反应 B′ 又还原或氧化 A，B′ 与 A 的反应或者产生 B，或者产生 B 而变成 B′的总电极反应中的一个中间体，在这种情况下，由于在含有 B 的溶液中加入 A 而增加的电流称为“再生电流”(Regeneration current)；②由于在电极-溶液界面上存在物质 A 或者它的电极反应产物 A′，减小了物质 B 在电极上还原或氧化的超电位，催化电流的大小都与外加电位有关。

如果 A 和 B 的混合物的电流小于 A 和 B 单独存在时产生的两个电流的和，应该用“非加和性电流”(Non-additive current) 一词。

极限催化电流 (Limiting catalytic current) 符号 $i_{cat,l}$，$I_{cat,l}$，单位为 A（安）。

当电极反应的速率随着外加电位的改变而增加时，催化电流达到一个极限值，此时电流值与电位无关。

动力电流 (Kinetic current) 符号 i_k，I_k，单位为 A（安）。

电极活性物质 B 能在电极上还原或氧化，但 B 是通过一个化学反应从另一物质 Y 产生，而 Y 是一非电极活性的。由于 B 的还原或氧化而产生的电流，其大小就完全或部分地受那个化学反应的速率所控制，这样的电流就称动力电流。其化学反应可能是非均相的发生在电极-溶液界面（表面反应），也可能是均相的发生在离电极-溶液界面有一定距离的地方（体积反应）。

极限动力电流(Limiting kinetic current) 符号 $i_{k,l}$，$I_{k,l}$，单位为 A（安）。

当电极反应的速率随着外电位的改变而增大时，动力电流达到极限值，此时的电流值与电位无关，这一电流值被称为极限动力电流。

方波电流(Square-wave current) 符号 i_{sw}，I_{sw}，单位为 A（安）。

在方波极谱中得到的一种电流成分，它与物质 B 的存在有关。它既可以是法拉第型的（如 B 是电极活性的），也可以是非法拉第型的（如 B 是表面活性的）。在可逆体系中可用 Barker 方程式表示：

$$i_{sw}=2.207\times10^7 n^2 D_B^{1/2}(\Delta E)c_B^0[P/(1+P^2)]$$

式中 i_{sw}——方波电流，$A\cdot cm^{-2}$；

n——电极反应的电子数；

D_B——电极活性物质扩散系数，$cm^2\cdot s^{-1}$；

ΔE——方波电压振幅，mV；

c_B^0——电极活性物质的分析浓度，$mol\cdot cm^{-3}$；

$P=c_B^0/(c_B^0-c)=\exp[nF/(E-E_{1/2})]$。

半微分电流(semidifferential current) 符号 e，单位为 $A\cdot s^{-1/2}$（安·秒$^{-1/2}$）。

半微分电流是指在线性扫描伏安法的实验条件下，测量的信号是一个电流的半微分值，它不随时间而变化。半微分极谱法是以 e-E 的关系曲线为基础的电分析化学方法。当以滴汞电极为工作电极，对可逆还原波在 $E=E_{1/2}$时 e 具有最大值，

$$e_p = \frac{n^2F^2}{4RT} AV c_B^0 D_B^{1/2}$$

式中，A 为电极面积；V 为电位扫描速率；D_B 为电活性物质的扩散系数；c_B^0 为电活性物质的本体浓度；n 为电极反应的电子数；F 为 Faraday 常数；R 为气体常数；T 为热力学温度。

半积分电流(semiintegral current)　符号 m，单位为 $A \cdot s^{1/2}$（安・秒$^{1/2}$）。

半积分电流是指在线性扫描伏安法的实验条件下，测量的信号是一个电流的半积分值，它不随时间而变化。半积分极谱法是以 m-E 的关系曲线为基础的电分析化学方法，当以滴汞电极为工作电极，对可逆体系的氧化波(在 $c_R(0,t)=0$ 时)m 的极限值

$$m = nFAD_R^{1/2} c_R^0$$

式中，A 为电极面积；D_R 为电活性物质的扩散系数；c_R^0 为电活性物质的本体浓度；n、F 的意义见“半微分电流”。

计时库仑常数(Chronocoulometric constant)　符号 $\mathscr{Q}$（草体大写英文字母 Q)，单位为 $A \cdot s^{1/2} \cdot mol^{-1} \cdot m$。

在计时库仑法中，以实验为主按下式计算出来的数值：

$$\mathscr{Q} = 1/(Ac^0)(\Delta\mathscr{Q}/\Delta t^{1/2})$$

式中　A——电极溶液界面的面积；

c^0——电极活性物质的本体浓度；

$\Delta\mathscr{Q}/\Delta t^{1/2}$——$\mathscr{Q}$对 $t^{1/2}$作图所得直线的斜率。

计时电位常数（Chronopotentiometric constant)　符号 $\mathscr{T}$（草体大写英文字母 T)，单位为$A \cdot s^{1/2} \cdot mol^{-1} \cdot m$。

在计时电位法（恒电流强度下）中，以实验为主按下列公式计算出的数值：

$$\mathscr{T} = i\tau^{1/2}/Ac^0 (= j\tau^{1/2}/c^0)$$

式中　i——电流；

τ——过度时间；

c^0——电活性物质的本体浓度；

j——电流密度（i/A)。

扩散电流常数（Diffusion current constant)　符号 I，$\mathscr{I}$(草体大写英文字母 I)，单位为 $A \cdot mol^{-1} \cdot m^3 \cdot kg^{-2/3} \cdot s^{1/2}$。

在极谱学中从下列公式得到的实验值称扩散电流常数：

$$\mathscr{I} = i_{d,1}/(c_B^0 m^{2/3} t_1^{1/6})$$

式中　$i_{d,1}$——极限扩散电流；

c_B^0——电活性物质 B 的本体浓度；

m——汞或其他液态金属的平均流速；

t_1——滴下时间。

法拉第常数(Faraday constant)　符号 F，单位为 $C \cdot mol^{-1}$（库・摩$^{-1}$)。

法拉第常数可以用阿佛加德罗常数（N_A）乘电子电荷的形式，因此定义为与流过 1 摩尔电子相关联的电荷。法拉第常数能通过物理的和化学的方法由实验来测定，测定法拉第常数的实验要满足：①测定的反应必须进行完全，电流效率 100%；②没有电活性物质进入或离开电解池的样品仓。

滴下时间（Drop time)　符号 t_1，τ，t_d，单位为 s（秒)。

在极谱学中两个相邻汞（或其他液态金属）滴脱离毛细管端口的两个时刻间的时间差。

电极活性物质 (Electroactive substance)

(1) 在伏安法和类似的方法中，在电荷转移（即电极反应）一步中，或改变氧化态，或破裂化学键的物质都称电极活性物质。在溶液中或电极上，如果物质B是通过一个化学反应，从另一物质C产生的，则物质C称为B的母体或前身。

(2) 在离子选择电极电位法中，含有被检测离子或与被检测离子处于离子交换平衡状态的物质称为电极活性物质。电极活性物质通常被结合到一个惰性基体，如硅橡胶或聚氯乙烯中。

指示电极 (Indicator electrode)

作为传感器的电极，它能对激发信号作出响应。对被测定溶液的组成作出响应，但这种响应在一般的测量期间不会使主体成分产生任何可觉察的变化。在实验中有时也称其为试验电极 (test electrode)。

工作电极 (Working electrode)

作为传感器的电极，它能对激发信号和被测定溶液中物质的浓度作出响应。这种响应，允许流过足够大的电流，使主体溶液中的成分在测量期间发生可以觉察的变化。

参比电极 (Reference electrode)

它在电化学测量中经常使用的实验条件下，电位实际上保持不变，是用于观察、测量或控制指示电极（或试验电极或工作电极）的电位。

辅助电极 (Auxiliary electrode) 或对电极 (Counter electrode)

在三电极电解池中有三个电极：①指示电极（或试验电极）或工作电极，在它的表面发生电子转移过程；②参比电极；③辅助电极或对电极，它的任务仅仅是让电流通过电解池。

支持电解质 (Supporting electrolyte)

①一个电解质溶液，它的成分在所研究的电位范围内，是非电极活性的，因此有时也称为惰性电解质(Indifferent electrolyte)，它的离子强度通常远大于溶解的电极活性物质的浓度；

②存在于上述溶液中的溶质。

基底电解质或底液 (Base electrolyte)

基底电解质或底液是指除支持电解质之外，还含有pH缓冲剂、螯合剂等的电解质溶液，该溶液在所研究的电位范围内是非电活性的。

频率 (Frequency)　符号 f，单位为Hz（赫）。

在电分析化学中，有必要严格区分激发信号的频率和圆盘电极、铂丝电极或其他转动电极的转动频率。

电极反应的电子数　符号 n，单位为1。

电极反应的电子数 n 是一个化学计量的数，等于在还原（或氧化）一种电极活性物质（它的身分必须指明）的离子或分子时，转移于电极和溶液间的电子总数。在此期间，溶液中已经存在的其他物质均不在电极上氧化或还原。

n_{app}是一个实际测得的量，等于在氧化或还原一种电极活性物质（它的身分必须指明）的一个离子或分子时，转移于电极与溶液间的电子总数。当物质B的还原或氧化伴有化学过程，诸如第二种物质的催化（或诱导）还原或者消耗B或中间产物的副反应时，n_{app}的数值就不等于 n 的数值。

外加电位 (Applied potential)　符号 E_{app}，单位为V（伏）。

外加电位是指一个电解池中两个电极（使用完全相同的两根导线）间实际测出的电位差。外加电位分作两个电极电位，每个电极电位又包括下列内容：溶液主体和电极的导电物质的内部间的电位差，溶液中的 R 降和电极中的另一欧姆电位降。

在电分析化学文献中常用“外加电压”来表示外加电位，这种情况不能再继续下去。

半波电位（Half-wave potential） 符号 $E_{1/2}$，单位为 V（伏）。

在极谱法或伏安法中，极谱波或伏安曲线的上升部分，当总电流与残余电流之差等于极限电流的一半时，指示电极的电位称为半波电位（见图 1-1）。四分之一波的电位为 $E_{1/4}$，四分之三波的电位为 $E_{3/4}$等等，具有相似的定义。

峰电位(Peak potential） 符号 E_p，单位为 V（伏）。

在线性扫描伏安法、三角波伏安法、循环伏安法及类似的方法中，出现峰电流时，指示电极的电位称为峰电位（见图 1-2)。

半峰电位(Half-peak potential） 符号 $E_{p/2}$，单位为 V（伏）。

在线性扫描伏安法、三角波伏安法、循环伏安法和其他类似的方法中，当总电流与残余电流之差等于峰电流一半时，指示电极的电位称为半峰电位（见图 1-2)。

巅电位（Summit potential） 符号 E_{su}，单位为 V（伏）。

在交流极谱、示差脉冲极谱、导数极谱和其他类似的方法中，当巅电流出现时，指示电极的电位（见图 1-3)。

脉冲持续时间(Pulse duration） 符号 t_p，单位为 s（秒）。

在脉冲极谱，示差脉冲极谱，Kalousek 极谱法和其他类似的方法中，激发信号偏离基线的时间间隔称为脉冲持续时间。这种间隔包括取样时间间隔。

电量(Quantify of electricity） 符号 Q，单位为 C（库)。

在时间 t_1 和 t_2 间，通过（电解池）的电量，可以从下式求得：

$$Q = \int_{t_1}^{t_2} i_t \mathrm{d}t$$

式中，i_t 为在该时间间隔内任何一个时刻的瞬时电流。对于电极活性物质的还原反应产生的电量给予负号；氧化反应所产生的电量给予正号；总电量 Q 的各个成分应按相应的电流命名并给予相似的符号，例如，Q_{DL}为双电层电量，Q_t 为瞬时电量等等。

平均流速(汞或其他液态金属的)(Average rate of flow of mercury or other liquid metal) 符号 m，单位为 $kg \cdot s^{-1}$(千克·秒$^{-1}$)。

指在极谱学中离开毛细管尖端时刻汞滴的质量与滴下时间 t_1 之比，它是汞滴的全部生命期间瞬时流速的平均值。

瞬时流速(汞或其他液态金属的)(Instantaneous rate of flow of mercury or other liquid metal） 符号 m_t，单位为 $kg \cdot s^{-1}$(千克·秒$^{-1}$)。

在极谱学中，汞滴生成后 t（秒）时刻汞滴质量的增长速度。

取样间隔（Sampling interval)

在间隙极谱（Tast polarography）方波极谱和其他类似的方法中，测量或记录电流的时间间隔称为取样间隔。

取样时间(Sampling time） 符号 t_m，单位为 s（秒）。

在间隙极谱、方波极谱和其他类似的方法中，取样间隔的持续时间称为取样时间。

反应层的厚度(Thickness of the reaction layer） 符号 μ，单位为 m（米）。

当动力电流流过时，在离电极表面很近的地方，电极活性物质B和它的母体C的浓度既受扩散的影响又受化学平衡建立速度的影响。反应层的厚度(μ)是指离电极表面的某一距离，在此之外C与B间的化学平衡完全建立。如偏离平衡的因素完全可以忽略不计，即在反应层外C ═B，[C]k=[B]k'，

$$\frac{\mathrm{d}N_B}{\mathrm{d}t}=k[C]-k'[B]=0, \frac{[B]}{[C]}=\frac{k}{k'}=K$$

化学平衡建立；而在反应层内，$\mathrm{d}N_B/\mathrm{d}t \neq 0$，化学平衡被破坏。溶液中与电极距离愈接近于$\mu$，$\mathrm{d}N_B/\mathrm{d}t$愈趋近于零。

过渡时间（Transition time） 符号τ，单位为s（秒）。

在计时电位法及其有关的方法中，从开始通电流的时刻起到电极活性物质B在电极表面的浓度等于零时止，其时间间隔称为过渡时间（见图1-4）。在实际测量中，把后一时刻定在指示电极的电位改变速率为最大值的那一时刻。

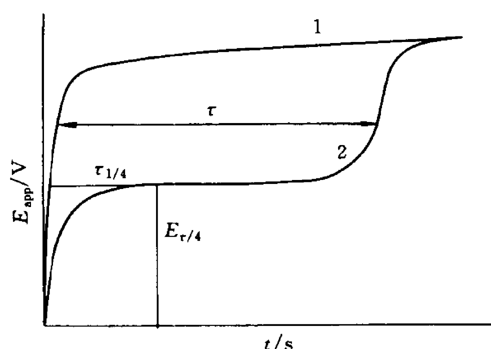


图1-4 理想的计时电位法τ和$E_{\tau/4}$示意图
1—空白溶液；2—加入电极活性物质后

四分之一过渡时间电位(Quarter-transition-time potential) 符号$E_{\tau/4}$，单位为V（伏）。

在计时电位法中，当通电流的时间等于过渡时间的1/4时，指示电极的电位称四分之一过渡时间电位（见图1-4）。在实际测量时需要对双电层充电现象作适当的校正。

电压(Voltage) 符号e，单位为V（伏）。

对于非周期性的信号，应该用"外加电位"代替"电压"，不要再用电压一词。对于正弦波或其他周期性信号，仍采用"电压"一词。

交流电压(Alternating voltage) 符号e_{ac}，单位为V（伏）。

"交流电压"一词仅适用于正弦波，对于其他的波型，应该采用"周期性电压"一词。

周期性电压(Periodic voltage) 符号e_{pc}，单位为V（伏）。

"周期性电压"一词用于方波、三角波以及其他的波。"交流电压"一词仅用于正弦波。

伏安常数(Voltammetric constant) 符号$\mathscr{V}$(草体大写英文字母V)，单位为$A \cdot mol^{-1} \cdot V^{-1/2} \cdot m \cdot s^{1/2}$。

在线性扫描伏安法以及有关的方法中，由下列公式定义的，从实验中求得的量称为伏安常数：

$$\mathscr{V}=\frac{i_P}{AV^{1/2}c_B^0}\left(=\frac{j_P}{V^{1/2}c_B^0}\right)$$

式中，i_P为峰电流，它是由于B的还原或氧化而产生；A为电极-溶液界面的面积；V为外加电位的改变速率；c_B^0为物质B的本体浓度；$j_P=i_P/A$为电流密度。

波高（Wave height） 是指极谱波的极限电流（i_l）（见图1-1）可以使用任何方便的单位。

第三节　因特网上的分析化学资源

因特网上的分析化学资源可通过 WWW（World Wide Web）浏览器、email 和文件传输（FTP）等方法获得。然而在因特网的信息海洋里仅与分析化学有关的信息网站就有数千个之多，在此只能对有关的 Web 网站和 email 的方法作一简要介绍。

一、ACSWeb 和 TrACWeb[11,12]

1. ACSWeb

ACSWeb 是美国化学会（The American Chemical Society，ACS）站点，它的网址：www. acs. org。这是一个综合性的化学站点，全面介绍美国有关化学方面的信息，如化学工业及产品、化学教育、科学研究、出版期刊著作、化学学术交流活动等。其中特别值得一提的是化学文摘（CA——CHEMICAL ABSTRACTS）服务，它摘录了世界各国主要化学期刊的论文摘要和专利，现已有化学文摘和专利 1400 余万条和 1800 余万种物质，拥有完备的数据库和档案。它有 188 个链接，34 个技术服务部。在 ACSWeb 的主页（Home Page）上有 11 项目录，分别为

Membership.　　ChemCenter.　　Office of Industry Relations.
Publications.　　Education.　　Chemical Abstracts Service.
International Activities.　　Government Affairs.　　Belmont.
Local Sections and Technical Divisions.　　1998 ACS Elections

2. TrACWeb

TrACWeb 是 Trende in Analytical Chemistry（分析化学趋势）站点，它的网址：www. elsevicer. nl/homepage/saa/trac/。它以短小精悍的论文介绍在分析化学领域内最前沿的课题，包括分析仪器设备、生物化学、生物技术、临床化学、环境化学、法庭科学、实验室自动化、材料科学、药物化学、过程分析、表面科学和毒理学等。在 TrACW 的主页有 15 项目录近百个链接，可以一层一层展开，深入查找。另外还可以从本站点转入其他分析化学站点。使用极为简单方便。在“Trende Analytical Chemistry”期刊上已开辟因特网专栏（Internet column），介绍因特网上的有关分析化学站点信息。

二、因特网上的分析化学信息网站

（一）各国化学学会协会网址

1. ACS—www. acs. org
2. Analytical Division—www. nexus. chemistry. duq. edu/analytical/analytical. html
3. AOAC—www. aoac. org
4. Electrochemical Society—www. electrochemical. org/ces/ecs. html
5. FACSS—www. facss. org/info. html
6. IUPAC—www. chemistry. rsc. org/rsc/iupac. html
7. PittCon—www. pittcon. org
8. Royal Society of Chemistry—www. chemistry. rsc. org/rsc/
9. Society for Applied Spectroscopy—www. esther. la. asu. edu/sas/society. html
10. Derwent—www. derwent. co. uk

11. Questel-Orbit—www. bedrock. com/patents/

10，11为专利网址。

(二) 各国化学公司网址

1. Aldrich-Sigma—www. sigma. sial. com
2. Argus Chemicals—www. textnet. it/argus/argus. html
3. BOC Gases—www. science. com. au/boc/welcom. html
4. Calgon—www. calgon. com
5. ChemSOURCE—www. chemsource. com
6. Dow Chemicals—www. dow. com/specialty/index. html
7. Eastman Chemicals—www. eastman. com
8. Fisher—www. fisherl. com
9. Fluka—www. sigma. sial. com
10. Glas-Col Lab Products—www. glasco. com/storefront. html
11. InterLab—www. interlab. co. uk
12. Jepson Bolton—www. jepbol. com
13. Labglass—www. pages. prodigy. com/labglass
14. Mettler-Toledo—www. mico. mt. com
15. Technical Glass—www. csn. net/rbihier/
16. TrippNT—www. tripnt. com
17. Whatman—www. whatman. com/html/products. html
18. WWW Chemicals—www. chem. com

(三) 化学仪器设备制造商网址

1. ATI-Mattson—www. netopia. com/ati-inst/matson. html
2. ATI-Unicam—www. netopia. com/ati-inst/unicam. html
3. Beckman—www. beckman. com/
4. Brucker—www. ir soft. brucker. de
5. Coherent—www. techexpo. com/firms/coherent. html
6. Dionex—www. dionex. com
7. Finnigan—www. finnigan. com
8. Hitachi—www. hii. hitachi. com
9. HP—www. dmo. external. hp. com：80/apg/products/products. html
10. Jasco—www. jasco. co. jp/
11. Jeol—www. jeol. com
12. Keithley instruments—www. keithley. com
13. Kratos Analytical—www. kratos. com
14. Millipore—www. millipore. com
15. National instruments—www. natinst. com
16. Nicolet—www. nicolet. com
17. Perkin Elmer—www. pe. com
18. Rheodyne Valver—www. rheodyne. com

19. SGE—www. sge. com/
20. Shimadzu—www. shimadzu. com
21. Spectracell—www. netaxs. com
22. Teknivent—www. la. inetr. net/teknivent
23. Thermo Jarrell-Ash—www. tja. com
24. Varian—www. varian. com/inst/index. html
25. VGO rganic—www. vgorganic. co. uk
26. VG Isotech—www. vgorganic. co. uk/vgi/vgi. html
27. Wartes--www. waters. com/

（四）计算机软件和数据库（有关化学和分析化学）**公司网址**

1. Beilstein--www. beilstein. com（软件和数据库公司）
2. Biosym—www. biosym. com
3. Cambridge—www. camsci. com
4. Chemical Concepts—www. vchgroup. de/cc/（软件和数据库公司）
5. Chem Innovation—www. cheminnovation. com
6. Hyper Chem—www. hyper. com
7. Infometrix—www. halcyon. com/infometrix/welcome. html
8. Jandel Scientific—www. jandel. com
9. Labtech—www. labtech. com
10. Mathsoft—www. mathsoft. com
11. Softshell—www. softshell. com
12. Synopsys—www. synopsys. co. uk
13. Window Chem—www. windowchem. com
14. Dayligth—www. daylight. com（数据库公司）

（五）化学期刊新闻快报网址

1. Chemical Week—www. chemicalweek. com
2. Net Sci—www. palms. awod. com/netsci/
3. Labtrader—www. magic. mb. ca/econolab/
4. New Scientist—www. newscientist. com
5. Computational Chemistry—www. osc. edu/chemistry. html
6. TrAC—www. elsevicer. nl/homepage/saa/trac/
7. The PRF Analtical Sensing Group—www. in. umist. ac. uk/
8. Analytical Letters—www. dekker. com
9. 科学通报（中国）—www. scichina. com
10. 化学通报—www. chemistrymag. org

以上所述的网址是很少的一部分，因特网上的分析化学站点还在不断地增加，Web 页面也在不断的更新。在这里仅给读者一个提示，如果您能上因特网实践一下，您将在这个信息海洋中能找到您想要的东西，获得新知识。

三、用 E-MAIL 获取信息

Email 又称电子邮件，它的功能强大，在因特网上发 email 不仅便宜，而且快速，保密性

好，这是普通邮件无法相比的。Email 在国外已普及，而且能从网页上找到。如英国曼彻斯特大学科学与技术学研究院的科仪制造和分析科学所设有三个电子信箱[13]：

Analysis-1@fs4. in. unmist. ac. uk

Interface-1@fs4. in. unmist. ac. uk

process-1@fs4. in. unmist. ac. uk

他们 24h 在线接待来访者。我国化学和分析化学方面的期刊，有的也公布了 email。如：

高等化学学报　cjcu@mail. jlu. edu. cn

中国化学　100341. 2372@compuserve. com

中国化学快报　springer@cyberway. com. sg

科学通报　csb@scichina. com

中国科学　sicp@biblo. las. ac. cn

分析测试学报　gzwyzny@publicl. guanzhou. gd. cn

在国际上各种期刊和出版物除印刷品外，还有电子版。可发 email 索取，通常在数分钟之后就能收到回答。WWW（World Wide Web）浏览器、Email 和文件传输（FTP）是从因特网上获取信息的主要方法。而用 email 是最快最有效的方法。

参 考 文 献

1 Delahay P, Charlot G and Lifinen H A. Anal Chem, 1960; 32(6):103

2 Kolthoff I M and Elving P J. Treaties on analytica chemistry, Part I Vol 4. Section D-2, New Yrok, 1963

3 Meites L, Zuman P and Nurnberg W. Pure and Appl Chem, 1976; 45(1):81

4 高 鸿译. IUPAC 电分析化学报告选. 福州：福建科技出版社，1984

5 Meites L, Zuman P and Nurnberg W. Pure and Appl Chem, 1985; 57(10):1491

6 Durst R A, Baumney A J, Murray R W et al. Pure and Appl Chem, 1997; 69(6):1317

7 Kissinger P T and Heineman W R. Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry, New York: Marcel Dekker Inc, 1996; 237: 403: 739

8 王耀光. 半微积分极谱法. 厦门：厦门大学出版社，1990 年 P1，P12，P41

9 国家标准局. 国标 GB3100—93

10 Durst R A, Baumney A J, Murray R W. Pure and Appl Chem, 1997; 69(6):1317

11 Hellr S R. Trends Anal Chem, 1996; 15(7):251

12 Ash J E, Boyett R E, Town W G. Trends Anal Chem, 1998; 17(2):54

13 Packham A J. Trends Anal Chem, 1996; 15(7):257

第二章　电重量分析

电重量分析是经典的电分析化学方法，它是在电池中有电流通过的情况下进行电解过程，称量沉积在电极上的物质重量来进行测定的。通常采用圆筒形铂网电极作为工作电极在搅拌的溶液中进行电解。为使产生有较好粘附的沉积物或防止形成合金而使铂电极受到破坏，铂工作电极应该经常予以处理，所用方法及符号如下：

(1) Ag/Pt　铂电极按下述步骤预先镀银。0.2g $AgNO_3$ 溶于 200ml H_2O 中，加 1.0mol·L^{-1}NaOH 使银完全沉淀，然后加 10%KCN 溶液使沉淀重新溶解。用 0.1A 电流经过 10min，使银沉积在铂电极上，洗涤、干燥，使用前将电极称量。

(2) Cu/Pt　铂电极按下述步骤预先镀铜。0.2g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 溶于 200ml H_2O 中，加 5ml H_2SO_4 和刚沸腾过的 HNO_3 3ml。通以 0.1A 电流，电解 10min 使铜沉积在铂网上，洗涤、干燥，使用前称量电极。

(3) Hg/Pt　铂电极按下述步骤预先镀汞。0.8g $Hg(NO_3)_2 \cdot H_2O$ 溶于 10ml HNO_3 中，用水稀释至 100ml。通 0.1A 电流 45min，使汞沉积在铂网上，洗涤、干燥，使用前称量电极。

第一节　测定元素的电重量法

表 2-1 是精选的测定元素的电重量分析方法，它是按被测定元素符号的英文字母顺序编排的[1]。表中试剂的浓度，除写出的外，凡是用其分子式（如 HCl、HNO_3、NH_3 等），便表示使用相应的浓试剂。

表 2-1　测定元素的电重量法

元素	溶液的配制	电解的条件			共沉积或干扰	分离基体	文献
		阴极	阳极	直流电、时间、温度等			
Ag	将试样($AgNO_3$)溶于含有 2ml HNO_3 的 100ml 的 H_2O 中，假使 >0.1g Ag，加 1/10 Ag 的质量的 Hg(以标准 $Hg(NO_3)_2$ 溶液形式)	Pt	Pt	2A，20min，95℃，Ag 与已知量的 Hg 共沉积	Cu，Hg (As，Au，Bi，Cd，Pb，Pt，Sb，Se，Sn，Te)	(Zn)	2
	在 Ag-Cu 合金中(0.1～0.5)g 的 Ag，将试样溶解于 20ml 1+1 HNO_3，稀释至 190ml，加 6g $NaNO_2$	Pt	Pt	2A·dm^{-2}，1h	As，Hg，Se，Te	Bi，Cd，Co，Cr，0.5g Cu，Fe，Mn，Ni，Pb，Zn	3
	以 $AgNO_3$ 形式的 0.5g Ag，溶解于 200ml H_2O 中，加 1mol·L^{-1} KOH 溶液使 Ag 完全沉淀，加入 10%KCN 溶液使沉淀重新溶解	Pt	Pt	2A，20min	(Au，Bi，Cd，Co，Cu，Hg，Ni，Zn)	(Fe)	2
	在 Ag 焊剂中的(0.06～0.6)g 的 Ag，将试样溶解在 6ml 1+1HNO_3 中，煮沸，冷却，稀释至 150ml，加 8ml NH_3	Pt −0.24V	Pt	C. P.① 25min，将 O_2 吹泡通过溶液(保持 Cu 氧化，阻止 Ag 胶体化)用无 Cl^- 的盐桥(50g $NaNO_3$/100ml)	(Hg)	Cd，Cu，Zn	4
Ag(高纯锌中的杂质银，浓度为 0.01 至几个 10^{-6})	5.0g 锌，加 44ml 6.5mol·L^{-1} HNO_3，并热至溶解，冷却，用水稀释至 50ml，取出(1～5)ml 放入电解池加水、6.5mol·L^{-1} HNO_3 至最后成为 8ml 1mol·L^{-1} HNO_3	玻璃态碳电极	玻璃态碳电极	2.0V，20h	—	从高纯锌基体中	5

续表

元素	溶液的配制	电解的条件			共沉积或干扰	分离基体	文献
		阴极	阳极	直流电、时间、温度等			
As	以As_2O_3形式的0.025g的As，溶于10ml 1mol·L^{-1} NaOH中，稀释至200ml，加入20ml HCl+8g $NH_2OH·HCl$+0.5g Cu(以标准$CuSO_4$溶液形式)	Pt	Pt	2A·dm^{-2}，1.5h，用已知量Cu将As以Cu_3As_2的形式共沉积	Cu(Ag，Bi，Cd，Hg，Pb，Pt，Sb，Se，Sn，Te)	As^{5+}	6
	以As_2O_3形式的0.05g的As，溶于15ml HCl，稀释至150ml，加1g $N_2H_4·2HCl$+0.25g Cu(以标准$CuSO_4$溶液形式)	Pt −0.40V	Pt	C.P.①，20min，50°C，用已知量Cu将As以Cu_3As_2的形式共沉积	Cu(Ag，Bi，Hg，Sb)	As^{5+} (Cd，Sn，Zn)	7
Au	溶解0.1g Au于王水中，并以最低限度过量的HCl两次蒸发至干，稀释至100ml，加5ml HCl+1g $NH_2OH·HCl$	Pt	Pt	(2～3)A，20min	(Bi，Cd，Cu，Hg，Pb，Pt，Sb，Sm，NO_3^-)	—	2
Au	在温热下溶解(0.03～0.06)g Au于5ml HCl+5ml HNO_3中，加20ml H_2O，煮沸、冷却，稀释至100ml，用4mol·L^{-1} NaOH中和再多加15ml	Pt	Pt	2A·dm^{-2}，45min	重金属，CN^-(Fe，Ga，In，Zn)	—	8
	溶解0.1g Au于王水中并以最低限度过量的HCl，两次蒸发至干，稀释至100ml，加(1～2)gKCN	Pt	Pt	(0.3～0.5)A，30min (30～50)°C，或(0.1～03)A·dm^{-2}，12h，不搅拌	Cu，Pd，Pt (Ag，Bi，Cd，Co，Hg，Ni，Zn)	(Fe)	9
	以Au，Au-Ni或Au-Ag，Cd，Cu，Zn合金形式的0.05g Au，溶解试样于王水中并以最低限度过量的HCl两次蒸发至干，稀释至120ml，滤去其中的AgCl，加入2ml HCl+2g NaAc	Pt	Pt	0.7V施加于电解池(起始用0.1A)，100min，60°C，使N_2或CO_2通过溶液以取代形成的Cl_2	(NO_3^-)	Ag，Cd，0.06g Cu，0.06g Pd，0.06g Pt，Zn	9
锕系元素(用于α-光谱测定)	$^{152.4}$Eu，^{241}Am，^{144}Ce或^{244}Cm(无机盐)溶液，用偶极矩质子惰性溶剂DMSO(二甲基亚砜)稀释后使样品溶液中含无机酸$<$0.001mol·L^{-1}，取一部分分析用的样品加入到含有约4ml的DMSO的沉析电解池中并加水至达10%体积 事实上少量水(2%～3%)会加速沉析	Pt	旋转铂圆盘阳极高出阴极(3～4)cm	恒电流0.015A·cm^{-2}，10min	消除干扰物质后加HNO_3或HCl直至0.01mol·L^{-1}，不干扰定量沉析，草酸，α-羟异丁酸直至0.1mol·L^{-1}不干扰沉积，络合剂如EDTA或二-2-乙基己基磷酸阻止定量沉积 所有的阳离子包括碱金属的锂和钠，均能沉积至某种程度，因而用于沉积的样品中这些元素的含量必须低	在氟离子存在下Am^{4+}相对于锔优先沉析	10
Bi	溶解(0.01～0.1)g Bi于5ml HNO_3中，加10ml $HClO_4$，冒烟，稀释至200ml，加5ml饱和的$N_2H_4·H_2SO_4$溶液	Pt	Pt	1A，1h	Ag，As，Cd，Cu，Hg，Pb，Sb，Sn	—	11
	溶解(0.1～0.3)g Bi于15ml 1+1HNO_3中，加15ml，煮沸5min，冷却，加10ml 3%H_2O_2，煮沸10min稀释至200ml，加7ml 6mmol·L^{-1} HCl	Pt	Pt	2A·dm^{-2}，经过10min，然后1A·dm^{-2}，经过50min	Ag，Cu，Pb，Sb，氮的氧化物(As，Cd，Hg，Sn)	—	12

续表

元素	溶液的配制	电解的条件			共沉积或干扰	分离基体	文献
		阴极	阳极	直流电、时间、温度等			
Bi	溶解(0.1～0.25)g Bi 于 3ml HNO_3 或 5ml HCl 中，稀释至 100ml，加入 3g NaOH + 2g $NaHC_4H_4O_6$ + 1g $NH_2OH \cdot HCl$（如 Cu 存在，加 3g KCN）	Pt −0.90V	Pt	C.P.，75℃	（Ag，Cu，Pb）	0.25g Cu (Sb)	13
	溶解(0.1～0.4)g Bi 于 10ml 1+2HNO_3（如 Sb 或 Sn 存在，溶解试样于 5ml HCl，加极少量 HNO_3 中）；稀释至 200ml，加入 1g 尿素 + 12g $Na_2C_4H_4O_6 \cdot 2H_2O$ + 2g $N_2H_4 \cdot 2HCl$ + 1g 琥珀酸，用 $1mol \cdot L^{-1}$ NaOH 调节至 pH 为 5.9	Pt −0.40V	Pt	C.P.①	Ag，Cu，Hg（在−0.30V 能与 Bi 分离）	0.1g Al，Cd，0.04g Fe，Mg，Mn，0.1g Pb，0.2g Sn，Zn	14
	在 Bi-Pb-Sn 合金中的(0.1～0.3)g Bi，溶解 0.4g 试样于(1～2)ml HNO_3，加 10ml HCl，煮沸，添加 5ml HCl，稀释至 100ml 加 5g $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ + 0.5g $N_2H_4 \cdot 2HCl$	Pt (−0.15→0.30)V		C.P.①，(80～85)℃	—	Pb，Sn	15
	以 NaBr 形式的(0.03～0.3)g Br 于 100ml，含有 2.7g $NaAc \cdot 3H_2O$ 的溶液中，用 HAc 调 pH 为 4.7	Pt	Ag +0.22→+0.25V	C.P.①，AgBr 沉积于阳极上	Cl，I	—	16
Cd	以 Cl^-，Ac^-，NO_3^- 或 $SO_4^=$ 形态的 0.25g Cd，溶于 10ml $2.5mol \cdot L^{-1}$ H_2SO_4 或 5ml $HClO_4$ 中，稀释至 200ml，加入 10ml 0.1%动物胶溶液	Cu/Pt	Pt	3A，40min	Cu（Ag，Au，Bi，Hg，Pb，Pt，Sb，Sn）	0.5g $NiSO_4$ 0.5g $ZnSO_4$	17
	用 2ml H_2SO_4 使试样(0.1g Cd)热至冒烟，稀释至 150ml，加入 $4mol \cdot L^{-1}$ NaOH 至 pH 为 9（用酚酞试纸），然后加 $2mol \cdot L^{-1}$ KCN 至沉淀刚刚重新溶解	Cu/Pt	Pt	(0.5～0.7)A，经过(5～6)h，然后(1～1.2)A 经过 1h，不加搅拌	Ag，As，Au，Bi，Cu，Hg，Pt 金属，Sb，Sn，Zn (Co，Ni)	(Fe)	18
	以 $CdSO_4$ 形式的 0.1g Cd，溶解于含有 2ml H_2SO_4 的 150ml H_2O 中，加入 5g NaOH，然后加 HAc 至刚刚重新溶解沉淀	Cu/Pt −1.00	Pt	C.P.①，65℃	Cu	—	19
	在冶金材料中(0.2～0.4)g Cd，溶解试样于 3ml H_2O + 5ml HClO + 5ml HNO_3 中，蒸发至几乎干，溶于 75ml 水中，加入 5g $Na_2C_4H_4O_6 \cdot 2H_2O$ + 1.5g $N_2H_4 \cdot 2HCl$ + 20ml 0.1%动物胶溶液。用 NH_3 调节至 pH 为 4.5～5.0，稀释至 175ml，加入 5～10mg Cu（以标准 $CuSO_4$ 溶液形式）在 0.40V 经过 15min 沉积 Cu，然后加 25ml NH_3	Pt −1.00→1.15V	Pt	C.P.①	Ag，Bi，Cu，Pb（在−0.60V 能从 Cd 分离）	Zn（能在−1.45V 被沉积）	20
Cl	以 NaCl 形态的(0.03～0.15)g Cl 于 100ml 中含有 2.7g $NaAc \cdot 3H_2O$ 溶液中，用 HAc 调节至 pH 为 4.7	Pt	Ag +0.22→+0.25V	C.P.①，AgCl 沉积在阳极上	Br，I	—	16
Co	以 $CoSO_4$ 形态的 0.05g Co，溶解于 100ml 含有 15ml NH_3 + 3g NH_4Cl + 0.1g $NH_2OH \cdot HCl$ 水中	Pt	Pt	(2～5)$A \cdot dm^{-2}$，45min；将近完毕时有痕量 S 沉积出	Cu，Ni，Zn (Pd，Tl)	—	21
Cu	溶解样品(0.005～5g Cu)于 5ml H_2SO_4 + 3ml 新鲜煮沸过的 HNO_3 中，稀释至 200ml	Pt	Pt	2A 1h 或 0.5A 12h，不加搅拌	Ag，As，Au，Bi，Hg，Mo，Pt，金属，Sb，Se^{4+}，Sn，Te^{4+}，Cl^-，N 的氧化物	Pb，Zn	18

续表

元素	溶液的配制	电解的条件			共沉积或干扰	分离基体	文献
		阴极	阳极	直流电、时间、温度等			
Cu	黄铜，青铜及Cu-Sn合金中的Cu，在不加热情况下溶解1g样品于20ml 1∶1 HNO_3中，加10ml H_3PO_4，煮沸2min，稀释至200ml，加2滴0.1mol·L^{-1} HCl	Pt	Pt	2A，1.5h	Ag，Bi	Sb，Sn，Zn	22
	Cu-Sb合金中的Cu，将试样溶解于5ml HF+5ml HNO_3中，稀释至100ml，加入浓的$K_2Cr_2O_7$溶液，到黄的颜色明显可见	Pt	Pt	1A	Bi	Sb	2
	溶解0.3g Cu于12ml HNO_3中，煮沸，稀释至150ml，加10ml NH_3+2g $N_2H_4 \cdot H_2O$	Pt −0.73V	Pt	C. P.，不存在O_2(用N_2通过溶液)	Ag (Hg) (在O_2的存在下，于−0.24V，两者能与Cu分离)	Cd，Zn	23
	溶解(0.1～0.4)g Cu于10ml (1+2)HNO_3(如Sb或Sn存在，溶解试样于5ml HCl+少量HNO_3中)，稀释至200ml，加1g尿素+12g $Na_2C_4H_4O_5 \cdot 2H_2O$+2g $N_2H_4 \cdot 2HCl$+1g琥珀酸，用1mol·L^{-1} NaOH调节pH为5～9	Pt −0.30V	Pt	C. P.	Ag，Hg	0.1g Al，0.4g Bi，Cd，0.04g Fe，Mg，Mn，0.1g Pb，0.2g Sn，Zn	24
	黄铜、紫铜及白色金属中的Cu，溶解样品(0.4g Cu)于5ml HCl+5ml HNO_3中，加10ml H_3PO_4蒸发，以除去HCl和HNO_3，稀释至120ml	Pt −0.35V	Pt	C. P.	Bi(Ag)	Cd，Cr，Fe，Mn，Ni，Pb，Sb，Sn，Zn	25
	Fe中(0.003～0.03)g Cu，溶解试样于1.5ml H_2SO_4中，稀释至150ml，加入0.2g $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$	Pt −0.40V	Pt	分隔开的电解池以阻止$Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+}$循环，阳极电解液：100ml中含有10g $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$及1ml H_2SO_4	—	10g Fe	26
	溶解试样于3ml H_2SO_4，稀释至100ml，加0.2g $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$	Pt	Fe丝	IE②，分隔开的电解池，70℃阳极电解液，300ml中含有27g $FeSO_4$，3ml H_2SO_4和0.2g $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$	—	5gFe	26
Fe	以$Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$形式的0.05g Fe，溶解于含有1ml H_2SO_4的100ml水中，加5g $(NH_4)_2C_2O_4$	Pt	Pt	6A，30min，在pH4～9定量沉积	Co，Cu，Mn，Ni	—	27
	以$FeCl_3$或$Fe_2(SO_4)_3$形式的(0.1～0.2)g的Fe，溶解在(5～8)ml HCl+8ml H_3PO_4中，加75ml H_2O，用NH_3中和后再多加15ml，稀释至190ml	Pt	Pt	2A·dm^{-2}，45min	As，Co，Cu，Mo，Ni，Sb，W，Zn	0.15g Al	28
	在含有(1～10)mg Fe的热溶液中，加几滴HNO_3+1.5g $H_2C_4H_4O_6 \cdot 2H_2O$，冷却，加(6～12)g NaOH，稀释至200ml	Pt Pt	Al Zn	IE，分隔开的电解池(20～70)℃ 阳极电解液：1mol·L^{-1} NaCl+0.15mol·L^{-1} NaOH 阳极电解液：0.75mol·L^{-1} NaCl+0.75mol·L^{-1} NaOH	—	Al Zn	29
Ga	以$Ga_2(SO_4)_3$形态的(0.02～0.2)g Ga，溶解于100ml H_2O中，加10ml 5mol·L^{-1} NaOH+(3～5)g $(NH_4)_2SO_4$+(0.02～0.04)g Cu(以标准$CuSO_4$溶液加入)	Pt	Pt	(4～5)A，(60～70)℃，Ga用已知量Cu共沉积	Cu (Co，Fe，In，Ni，Pd，Tl，Zn)	—	30

续表

元　素	溶液的配制	电　解　的　条　件			共沉积或干扰	分离基体	文献
		阴 极	阳 极	直流电、时间、温度等			
Hg	0.3g 的 Hg 溶解于 10ml HNO_3 或 H_2SO_4，稀释至 100ml	Au	Pt	1A，45min	(Ag，Au，Bi，Cd，Cu，Pb，Pt，Sb，Sn)	—	31
	0.5g 的 Hg 溶解于 10ml HNO_3，稀释至 65ml，加 20ml NH_3	Ag/Pt 0V	Pt	C. P. 6min，95℃	Ag	—	2
In	以 $In_2(SO_4)_3$ 形式的 0.02g In，溶解于 100ml H_2O 中，加(0.02～0.04)g Cu(以标准 $CuSO_4$ 溶液加入)用 NaOH 或 NH_3 使之成为碱性，然后加入 HCOOH 至蓝色除去并刚刚使胶性沉淀重新溶解	Pt	Pt	(4～5)A，用已知量 Cu 共沉积 In	Cu，Co，Fe，In，Ni，Pd，Tl，Zn	—	32
	以 $In_2(SO_4)_3$ 形式的(1～50)mg In，溶解于 25ml 0.1mol·L^{-1} HCl 或 0.05mol·L^{-1} H_2SO_4，加入 1g $KNaC_4H_4O_6\cdot4H_2O$＋10mg NH_4Cl，稀释至 300mg(最适宜的 pH 3.5～3.8)	Pt	Zn	IE②，(70～75)℃，阳极电解液：1mol·L^{-1}	0.15g Fe (Ag，Bi，Cu，Pb)	0.15g Fe，Zn	33
Mn	以 $MnSO_4$ 形态的 0.2g Mn，溶于含有 5ml 77%HCOOH 的 100ml 水中	Pt	Pt 盘	1A·dm^{-2}，5h，不搅拌，在阳极上沉积出水合的 Mn 的氧化物	(Pd，Tl)	—	34
	以 $MnSO_4$ 形式的 0.1g Mn，溶于含有 5ml 77%HCOOH 和 1g HCOONa 的 130ml 水中	Pt	Pt 盘	1.4A·dm^{-2}，1.5h，不搅拌，在阳极上沉积出水合的 Mn 的氧化物	(Pb，Tl)	—	34
Mo 及 Re(内电解法分离及测定)	于高铼酸钾和钼酸铵溶液中，加 5ml 浓盐酸 5g 碘化钾，煮沸，用 0.05mol·L^{-1} $Na_2S_2O_3$ 除去放出的碘，加入 EDTA 二钠盐及硫代氰酸铵（二者均以 10 倍于离子的量）并再煮沸，钼形成了红的硫氰酸盐络合物，稀释至 250ml，并调节至 pH 9.0～10.0 颜色变黄后用 Pt-Zn 电极组合进行电解，测定 Re(80～90℃干燥和称量)，将剩余溶液在容量瓶稀至 500ml，用 2ml 浓 HNO_3 煮沸破坏钼的硫氰酸盐络合物，用水稀释至酸的浓度为(3.6～5.4)mol·L^{-1}，加 1g 碘化钾，用 0.05mol·L^{-1} $Na_2S_2O_3$ 滴定	Pt 网	Zn	12h	—	Fe，Al，Cr，Ti，Th，Zr，U^{4+}，Be，Zn，Mn，W^{6+}，V^{5+}，La，Ta^{5+} 碱金属，碱土金属 Pd，Cd	35
Ni	用 8ml H_2SO_4 将样品(0.1～0.3g Ni)热至冒烟、冷却、稀释，用 NH_3 中和，冷却后多加 35ml 并稀释至 200ml(如有 Co 存在加 2g $NaHSO_3$，以保证它的定量共沉积)	Cu/Pt	Pt	(0.2～0.3)A·dm^{-2}，12h，不搅拌(0.1～1mg Ni 留在电解液中)	Ag，As，Co，Cu，Mo，Zn，NO_3^-	—	18
	以 $NiSO_4$ 形式的 0.1g Ni，溶于含有 45ml NH_3＋0.5g $N_2H_4\cdot2HCl$＋2ml $N_2H_4\cdot H_2O$ 的 100ml 溶液中	Cu/Pt	Pt	0.5A，3h	Co，Cu (Fe，In，Pd，Tl，Zn)	—	36
	以 $NiSO_4$ 形态的 0.15g Ni，溶解于 100ml H_2O 中，加入 5g Na_2SO_4＋30ml NH_3＋3g Na_2SO_3，稀释至 300ml	Cu/Pt −0.95V	Pt	C. P.①，(80～90)℃	Cu (Co，Fe，In，Pd，Tl)	0.15g Zn	37
Pd	(0.01～0.4)g Pb，将试样溶解于 5ml HCl＋5ml HNO_3 中，用 10ml H_3PO_4 加热冒烟，稀释至 120ml，加 5ml 0.1%动物胶溶液	Cu/Pt	Pt	0.4A·dm^{-2}(直流产生时无 H_2 放出)	Bi，Cu，Sb (在−0.35V 时 Bi，Cu 能从 Pb 分离出来)	0.2g Sn	38

续表

元 素	溶液的配制	电解的条件			共沉积或干扰	分离基体	文献
		阴极	阳极	直流电、时间、温度等			
Pb	在冶金材料中的(0.1～0.3)g 的 Pb，试样溶解于 3ml H_2O+5ml $HClO_4$+5ml HNO_3 中，几乎蒸发至干，溶洗于 75ml 水中；加入 5g $Na_2C_4H_4O_6\cdot 2H_2O$+1.5g$N_2H_4\cdot 2HCl$+20ml 0.1%动物胶溶液，用 NH_3 调整至 pH 为 4.5～5.0 并稀释至 175ml，加(5～10)mg Cu(以标准 $CuSO_4$ 溶液加入)，并在 −0.40V沉积 Cu 经过 15min	Pt −0.60V	Pt	C.P.	Ag, Bi, Cu, Hg	Al, Cd, Mg, Mn, Ni, Sn, Zn	20
	以 $Pb(NO_3)_2$ 形态的 60mg Pb 溶于含(5～9)ml HNO_3 的 100ml 溶液中	Pt	Pt	2.4A，1.5h，(70～80)℃，在阳极上沉积出 PbO_2	> 25mg Fe, Mn(Tl)	< 25mg Fe, 0.75g Zn	39
	以 $Pb(NO_3)_2$ 形态的(8～60)mg Pb 于含有(5～10)ml HNO_3+0.08g Cu(以 $CuSO_4$ 溶液形态)(阴极去极化剂)的 100ml 溶液中	Pt	Pt	$2A\cdot dm^{-2}$，1h，(12～15)℃，在阳极上沉积出 PbO_2	Cl^-(Tl)	60mg Mn, 0.08g Cu	40
	Pb-Sb 合金中的 Pb，溶解试样于 30ml HNO_3+5ml HF 中，稀释至 125ml，加 $K_2Cr_2O_7$ 溶液直至黄色明显可见	Pt	Pt	2A，20min，在阳极上沉积出 PbO_2	Sn	Cu, Sb	2
Pt	以 K_2PtCl_6 形式的 0.1g Pt 溶于含有 2ml 1+5 H_2SO_4 的 100ml 溶液中	Cu/Pt	Pt	(0.01～0.03)$A\cdot dm^{-2}$，5h，70℃不搅拌	—	—	34
	以 K_2PtCl_2 形式的 0.05g Pt 溶于含有 2ml HCl+2g NaAc 的 100ml 溶液中	Cu/Pt	Pt	(1.1～1.4)V 施加于电解池(起始为 0.09A)，2h，60℃	—	—	
Rh	以 Na_2RhCl_6 形式的 0.06g Rh，加 2.5ml 1+10 H_2SO_4，并用沸水稀释至 100ml	Ag/Pt 盘	Pt	8A，15min	(Ag, Au, Bi, Cd, Cu, Hg, Pb, Pt, Sb, Sn, Tl)	(Zn)	34
	以 Cl^- 盐形式的(15～30)mg Rh，用 2ml HNO_3 蒸发试样至干一次，然后用 2ml HCl 蒸干二次，加 15ml H_2O+5ml (1+10)HCl，并以 Cl_2 吹泡通过溶液 5min，热至 50℃经过 5min，冷却，加 18.7g NH_4Cl 并稀释至 50ml，热至 95℃，快速冷却至 25℃，并再鼓入 Cl_2 5min 加入 1g $NH_2OH\cdot HCl$+1g$(NH_4)_2SO_4$，并稀释至 100ml	Pt −0.25→ −0.40V	Pt	C.P.①，Rh 沉积物为 O 所沾污	—	60mg Ir (以 Cl 盐形态存在)	41
Sb	溶解(0.1～0.4)g Sb 于 15ml H_2SO_4，稀释至 125ml，加 10ml HCl+10ml 3%H_2O_2，煮沸 10min，稀释至 190ml，加 5g $NH_2OH\cdot HCl$	Pt	Pt	$2A\cdot dm^{-2}$，经过 15min，然后 $1A\cdot dm^{-2}$，经过 45min	Ag, As, Bi, Cd, Cu, Pb, Sn (Au, Hg, Tl)	(Zn)	42
	以 Sb_2O_3 形式的 0.4g Sb，溶解于 20ml HCl，稀释至 200ml，加 2g $NH_2OH\cdot HCl$	Cu/Pt −0.40V	Pt	C.P. 50℃	Bi, Cu	0.5g Sn	43
Se	溶解 0.5g Cu(已知的)于 15ml 1+1 HNO_3 中，加入 Se(0.05～0.2g)，煮沸，冷却，稀释至 190ml，加 1 滴 $0.1mol\cdot L^{-1}$ HCl	Pt	Pt	$2A\cdot dm^{-2}$，1.5h 用 Cu 从 Se^{4+} 溶液中沉积出 CuSe	Cu, Te^{4+} (Ag, As, Au, Bi, Cd, Hg, Pb, Pt, Sb, Sn, Tl)	Se^{4+}, (Zn)	44
Sn	(0.1～0.3)g 以 Sn 的偏酸，或硫化物形式的 Sn，溶解试样于 15ml HNO_3+10ml H_2SO_4+5ml $HClO_4$ 中，加热至冒烟，稀释至 200ml，加 5ml HCl+5 $NH_2OH\cdot HCl$	Cu/Pt	Pt	$2A\cdot dm^{-2}$	(Ag, As, Au, Bi, Cd, Cu, Hg, Pb, Pt, Sb, Tl)	(Zn)	45
	(0.1～0.3)g 以 Sn^{2+} 或 Sn^{4+} 形式的 Sn，溶解于 12ml HCl，稀释至 200ml，加 2g $N_2H_4\cdot H_2SO_4$ 或 $NH_2OH\cdot HCl$	Cu/Pt −0.60 至 −0.75V	Pt	C.P.①，(40～45)℃	>2g, NH_4 盐类(Bi, Cu, Sb)	—	46

续表

元素	溶液的配制	电解的条件			共沉积或干扰	分离基体	文献
		阴极	阳极	直流电、时间、温度等			
Sn	溶解0.2g Sn于10ml HCl跟少量HNO_3中，稀释至200ml，加12g $Na_2C_4H_4O_6 \cdot 2H_2O$ + 2g $N_2H_4 \cdot 2HCl$ + 1g琥珀酸，用$1mol \cdot L^{-1}$ NaOH调整至pH为5.9，加(5～10)mg Cu(以标准$CuSO_4$溶液加入)，在－0.40V沉积Cu经过15min，然后加入20ml HCl	Pt* －0.60V	Pt	C.P.①	Bi，Cu，Pb (在－0.60V pH5.9能从Sn分离出来)(As，Hg，Sb)	(Cd，Zn)	24
Te	溶解0.5g Cu(已知的)于15ml 1＋1HNO_3中，加入Te(0.005～0.015g)煮沸，冷却，稀释至190ml，并加1滴$0.1mol \cdot L^{-1}$ HCl	Pt	Pt	$3.5A \cdot dm^{-2}$，1h用Cu从Te^{4+}溶液中共-沉积出CuTe	Su，Se^{4+} (Ag，As，Au，Bi，Cd，Hg，Pb，Pt，Sb，Sn，Tl)	Te^{4+} (Zn)	44
	溶解0.1g Te于5ml HNO_3中蒸发至干，加10ml H_2SO_4，稀释至250ml，加0.4g $NH_4HC_4H_4O_6$	Pt	Pt	$0.1A \cdot dm^{-2}$，60℃	—	—	34
Tl	以Tl_2SO_4形式的(0.02～0.2)g Tl，溶解于5ml HNO_3，稀释至175ml，加1g苯甲酸或棓酸	Hg/Pt	Pt	5A，15min，45℃	(Ag，As，Au，Bi，Cd，Hg，Pb，Pt，Sb，Sn)	(Zn)	47
	以Tl^+或Tl^{3+}形式的(0.002～0.2)g Tl，溶解于20ml HNO_3中，加0.2g $Cu(NO_3)_2$于100ml水中的溶液(阴极去极化剂)，用NH_3使之成为碱性并对0.02g的Tl加过量3ml，而对0.2g的Tl则加过量10ml	Pt	Pt	2A，1min在阳极上沉积出Tl_2O_3 少量Cu与Tl_2O_3共-沉积出来	As，Bi，Cu，Mn，Pb，3mg Sb，Cl^- PO_4^{3-}	—	48
U	以U^{6+}形式的0.2g U，溶解于含有4g NH_4Ac的100ml H_2O中，用NH_3或HAc调节至pH＝6～7	Pt盘	Pt	$0.2A \cdot dm^{-2}$，90℃电解至对亚铁氰化物试验为负反应	Mo	—	49
Zn	溶解0.2g Zn于10ml $3mol \cdot L^{-1}$ H_2SO_4稀释至200ml，加1.5g柠檬酸，用NaOH调整至pH为4.0～5.0	Cu/Pt	Pt	$1A \cdot dm^{-2}$，2h	Ag，As，Bi，Cd，Co，Cu，Fe，Hg，Mn，Ni，Sb，NO_3^-	(Tl)	50
	以$ZnSO_4$形式的0.4g Zn，溶解于50ml H_2O中，加NH_3或NaOH至开始发生沉淀然后加1g KCN＋20ml NH_3，稀释至125ml	Cu/Pt	Pt	3A，30min	(Ag，Au，Bi，Cd，Co，Cu，Hg，Ni)	Fe	2
	以$ZnSO_4$形式的0.15g Zn，溶解于50ml H_2O中，加1g $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$，然后加KOH至沉淀刚刚重新溶解	Cu/Pt	Pt	0.3A，45min	(Bi，Cu，Fe，Pb，Sn)	以$NiSO_4$形式的0.15g Ni (Co，Sb)	2
	溶解(0.1～0.35)g Zn于10ml HCl＋5ml H_2O中，加10ml $12mol \cdot L^{-1}$ NaOH，冷却，加14g NaCl，稀释至500ml，加14.3g $Na_2C_4H_4O_6 \cdot 2H_2O$＋1g琥珀酸＋2g尿素＋3g $N_2H_4 \cdot 2HCl$，同NH_3调整至pH为9	Cu/Pt C.P.	Pt	－1.40V直至电流恒定(60～100mA，大约40min)，然后在－1.50V，经过20min	Bi，Cu，Fe，Pb，Sn	Al，Mn (Co，Ni，Sb)	51
	在冶金材料中的(0.2～0.3)g Zn，将试样溶解于3ml H_2O＋5ml $HClO_4$＋5ml HNO_3中，蒸发几乎至干，溶于75ml H_2O中，加5g $Na_2C_4H_4O_6 \cdot 2H_2O$＋1.5g$N_2H_4 \cdot 2HCl$＋20ml 0.1%动物胶溶液，用$NH_3$调整至pH为4.5～5.0并稀释至175ml，加(5～10)mg Cu(以标准$CuSO_4$溶液加入)，在－0.40V沉积Cu经过15min，然后加入25ml NH_3	Pt －1.45V	Pt	C.P.①，电流下降小至300mA，然后升至(2～3)A	Ag，Bi，Cd，Cu，Pb (Sb，Sn)	—	20

① C.P.是指控制电位电解。

② IE是指内电解法。

第二节　电重量分析中沉积物的处理

电解结束时，停止搅拌，并在不切断电路的情况下，将电解杯放下，离开电极，当电极露出溶液时即用洗瓶中的细水流洗涤，必须迅速地除去电解液以阻止沉积物的重新溶解（在洗涤Cd、Co、Pb、Sn和Zn的沉积物时，则不能阻止其带来一定量的损失），最后用挥发性的可以和水混溶的溶剂来洗涤，然后干燥。由于在升高温度的情况下，新生成的沉积物通常对于空气氧化作用非常敏感，因此要避免过度干燥；称量后，沉积物可用硝酸从电极上除去。表2-2为电重量分析中沉积物处理方法。

表2-2　电重量分析中沉积物的处理[1]

沉积物	沉积物的处理		摘要
	洗涤	干燥	
Ag，或与已知量Hg一起沉积的Ag	H_2O，然后C_2H_5OH	100℃，5min	
As，与已知量Cu以Cu_3As_2形态沉积出	H_2O，然后C_2H_5OH	100℃，5min	假使试样中有未知量的Cu，测定沉积物的总量，溶解于5ml H_2SO_4+5ml HNO_3+10ml H_2O中；煮沸，加入1g $N_2H_4\cdot H_2SO_4$，稀释至100ml，用电重量法测定Cu
Au	H_2O，然后C_2H_5OH	100℃，5min	用含有H_2O_2的稀KCN溶液从阴极除去
Bi	H_2O，然后C_2H_5OH	110℃，3min	
Br在Ag上以AgBr形态沉积出	H_2O	250℃，1h	用NH_3从Ag阳极上除去
Cd在Pt或Cu/Pt上	H_2O（损失），然后C_2H_5OH	100℃，5min	除CN^-电解液外，Cd沉积在Cu/Pt上，假使只有痕量Cd，在测定前用Cu预镀电极，然后沉积Cd
Cl以AgCl形态沉积在Ag上	H_2O	250℃，1h	用NH_3从Ag阳极上除去
Co	H_2O（损失），然后C_2H_5OH	90℃，5min	不管洗涤损失，净正误差（50mgCo为1mg），用含有H_2O_2的冷HNO_3从阴极上除去
Cu	H_2O，然后C_2H_5OH	90℃，3min	
Fe	H_2O，然后C_2H_5OH	100℃，3min	
Ga与已知量的Cu	H_2O，然后C_2H_5OH	110℃，10min	
Hg在Au或在Ag/Pt上沉积	H_2O，然后C_2H_5OH	20℃（空气干燥）	
In与已知量的Cu	H_2O，然后C_2H_5OH	110℃，5min	假使In在没有Cu时沉积出（内电解法），则在80℃干燥沉积物5min
Mn以水合的Mn的氧化合物沉积出	H_2O	在1200℃灼烧	灼烧作用产生Mn_3O_4；$3Mn/Mn_3O_4$=0.7203
Ni	H_2O，然后C_2H_5OH	80℃，5min	用刚煮沸HNO_3从阴极上除去
Pb在Cu/Pt上	H_2O（损失），然后C_2H_5OH	100℃，5min	在160cm²的阴极上洗涤损失为1.5mg
Pb以PbO_2形态沉积出	H_2O	120℃，30min	Pb/PbO_2=0.8662
Pd	H_2O，然后C_2H_5OH	100℃，5min	用含有H_2O_2的热浓的KCl溶液从阴极上除去
Pt在Cu/Pt上	H_2O，然后C_2H_5OH	100℃，5min	厚的Cu涂盖层以保护阴极
Rh在Pt或在Cu/Pt上	H_2O	—	沉积物为氧所沾污，称量前，在450℃时于H_2中还原，用$K_2S_2O_7$熔融从阴极上除去Rh

续表

沉积物	沉积物的处理		摘要
	洗涤	干燥	
Sb 在 Pt 或 Cu/Pt 上	H_2O，然后 C_2H_5OH	100℃，5min	用 HCl 从阴极上除去
Se 和已知量 Cu 以 CuSe 形态沉积出	H_2O，然后 C_2H_5OH	100℃，3min	
Sn 在 Cu/Pt 上	H_2O（损失），然后 C_2H_5OH	100℃，5min	用 HCl 从阴极上除去
Te	无氧的 H_2O，然后 C_2H_5OH	90℃，3min	
Tl 在 Hg/Pt 上	H_2O，然后 CH_3COCH_3	—	在室温于 CO_2 气流中干燥
Tl 以 Tl_2O_3 形态沉积出	H_2O，然后 C_2H_5OH	160℃，20min	$2Tl/Tl_2O_2=0.8949$ 少量 Cu 和 Tl_2O_2 共沉积，测定沉积物的总量，溶解于 3ml 刚煮沸过的 HNO_3，5ml H_2SO_4，稀释至 200ml，并以电重量法测定 Cu
U 以 U 氧化物形态沉积出	稀 NH_4Ac 溶液	在 1200℃ 时灼热	灼热产生 U_3O_8；$3U/U_3O_8=0.8480$
Zn 在 Cu/Pt 上	H_2O（损失），然后 C_2H_5OH	90℃，5min	

第三节　电极反应的过电位

过电位定义为在一给定电流密度下一种电极的真实电位和该反应的可逆电极电位之差。表 2-3 中列举的通常电极反应的过电位数据❶，它们对于电解期间预测一辅助电极的行为，估计必须施加于电解池的电位，以及其他各方面都是有参考作用的。

表 2-3　电极反应的过电位[1]

1. 从饱和的 NaBr 溶液中放出 Br_2

电极	电流密度/($\mu A\cdot cm^{-2}$)										
	10	20	50	100	230	500	520	550	720	940	990
	电极上的过电位/V										
石墨	0.002	—	0.016	0.027	—	—	—	0.163	—	—	0.329
镀铂的 Pt	0.002	—	0.007	0.012	—	0.069	—	—	—	0.202	—
平滑的 Pt	–	0.002	0.006	—	0.033	—	0.266	—	0.379	—	—

2. 从饱和 NaCl 溶液中放出 Cl_2

电极	电流密度/($\mu A\cdot cm^{-2}$)												
	1.1	5.7	11.4	14.5	38.8	40	43	100	500	520	1000	1131	1340
	电极上的过电位/V												
石墨	—	—	—	—	—	0.186	—	0.251	0.417	—	—	0.535	—
镀铂的 Pt	0.0060	0.0140	—	0.0180	0.0210	—	—	0.026	—	0.050	—	—	0.089
平滑的 Pt	0.008	0.0199	0.0299	—	—	—	0.0457	0.0540	0.161	—	0.236	—	—

3. 在 Hg 电极上从 $1mol\cdot L^{-1}$ H_2SO_4 中放出 H_2

电流密度/($\mu A\cdot cm^{-2}$)	0.00	0.0769	0.769	1.54	3.87	7.69	38.7	76.9	154	387	769	1153
过电位/V	0.2805	0.5562	0.8488	0.9295	1.0060	1.0361	1.0634	1.0665	1.0751	1.1053	1.108	1.126

❶ 全部数据指的是在 25℃，半反应以放出的电极产物 Br_2，Cl_2，H_2，I_2，O_2 顺序列举。

续表

4. 在固体电极上从 1mol・L^{-1} H_2SO_4 放出 H_2

电 极	电流密度 / ($\mu A \cdot cm^{-2}$)							
	0	0.1	1	5	10	50	100	1000
	电极上的过电位/V							
Ag	—	0.298	0.475	0.692	0.762	0.830	0.875	1.089
Au	—	0.122	0.241	0.332	0.390	0.507	0.588	0.798
Bi	—	—	0.780	0.980	1.050	1.150	1.140	1.230
Cu	—	0.351	0.479	0.548	0.584	—	0.801	1.254
石墨	0.002	0.317	0.600	0.725	0.779	0.903	0.977	1.220
莫涅耳合金	—	0.191	0.275	0.339	0.383	0.534	0.624	1.072
Ni	—	—	0.563	0.705	0.747	0.890	1.048	1.241
Pb	—	—	0.520	1.060	1.090	1.168	1.179	1.262
镀铂的 Pt	0.000	0.003	0.015	0.027	0.030	0.038	0.041	0.048
平滑的 Pt	—	—	0.024	0.051	0.068	0.186	0.288	0.676

5. 从饱和的 NaI 溶液中放出 I_2

电 极	电流密度 / ($\mu A \cdot cm^{-2}$)															
	1.2	5.7	10	11.7	12.3	40	50	100	110	130	400	520	590	840	1000	1030
	电极上的过电位/V															
石墨	0.002	0.007	—	0.014	—	—	0.054	0.097	—	—	—	—	0.451	0.645	—	—
镀铂的 Pt	—	—	0.006	—	—	0.022	—	—	0.032	—	0.070	—	—	—	0.196	—
平滑的 Pt	—	—	—	—	0.0039	—	0.0127	—	—	0.0353	—	0.120	—	—	—	0.220

6. 从 1mol・L^{-1} KOH 中放出 O_2

电 极	电流密度 / ($\mu A \cdot cm^{-2}$)					
	1	5	10	50	100	1000
	电极上的过电位/V					
Ag	0.580	0.674	0.729	0.912	0.984	1.131
Au	0.673	0.927	0.963	1.064	1.244	1.630
Cu	0.422	0.546	0.580	0.637	0.660	0.793
石墨	0.525	0.705	0.890	—	1.091	1.240
平滑的 Ni	0.353	0.461	0.519	0.670	0.726	0.853
镀铂的 Pt	0.398	0.480	0.521	0.605	0.638	0.766
平滑的 Pt①	0.721	0.800	0.850	1.160	1.280	1.490

① 在平滑的 Pt 电极上从 $HClO_4$，HNO_3，H_3PO_4 或 H_2SO_4 的稀溶液中释出 O_2 所需的过电位约为 0.5V。

参 考 文 献

1 Meites L. Handbook of Analytical Chemistry. 1963:5-171～5-186

2 Sand. Electro Chemistry & Electro Chemical Analysis, vol. 2. Blackie, Glasgow, 1940:54～99

3 Norwitz. Anal Chem Acta, 1951; 5:106

4 Diehl, Butler. Analyst, 1952; 77:268

5 Mizuike et al. Bull Chem Soc Japan, 1969; 43:253

6 Norwitz. Z Anal Chem, 1950; 131:410

7 Torrance. Analyst, 1938; 63:104

8 Norwitz. Anal Chim Acta, 1951; 5:332

9 Treadwell, Helv Chim Acta, 1921; 4:364

10 Handley et al. Anal Chem., 1969; 41:381

11 Norwitz, Analyst, 1951; 75:473
12 Norwitz, Anal Chim Acta, 1951; 5:195
13 Kny-Jones. Analyst, 1941; 66:101
14 Ligane, Jones. Anal Chem, 1951; 23:1798
15 Kny-Jones. Analyst, 1939; 64: 172
16 MacNevin, Baker, McIver. Anal Chem, 1953; 25: 274
17 Osborn. Metallurgia, 1949; 40: 111
18 Hillebrand et al. Applied Inorganic Analysis, 2d ed. New York: Wiley, 1953:257
19 Penther, Pompeo. Anal Chem, 1949; 21: 178
20 Ligane. Electroanalytical Chemistry, 2d ed, New York:Interscience, 1958:410
21 Salyer, Sweet, Anal Chem, 1958; 30: 1632
22 Norwitz. Anal Chem, 1949; 21:523
23 Diehl, Craig. Analyst, 1955; 80:599
24 Lingane, Jones. Anal Chem, 1951; 23:1798
25 Aylward, Bryson. Analyst, 1953; 78:651
26 Fife, Torrance. Analyst, 1937; 62:29
27 Lay. Metallurgia, 1953; 48:313
28 Norwitz. Z Anal Chem, 1951; 132:168
29 Scarano, Ippoliti. Ann Chim Rome, 1955; 45:502
30 Terrey, Thabit. J Chem Soc, 1957:3054
31 De Meeûs. Bull Soc Chim Belg, 1922; 31:302
32 Terrey, Thabit. J Chem Soc, 1958:1303
33 Chernikhov, Shtutser. Eavod Lab, 1940; 9:531
34 Smith, Electroanalysis. McGraw-Hill-Blakiston. New York, 1907:136～179
35 Majumdar. Anal Chim Acta, 1969; 48:192
36 Llacev. Anales from y bioquim Buenes Aires, 1948; 19:48
37 Is hibashi. Japan Analyst, 1956; 4:365
38 Aylward, Bryson. Analyst, 1953; 78:651
39 Umland, Kirchner. Z Anal Chem, 1954; 134:259
40 Tucker. Analyst, 1946; 71:319
41 MacNevin, Tuthill. Anal Chem, 1949; 21:1052
42 Norwitz. Anal Chem, 1951; 23:386
43 Schoch, Brown. JACS, 1916; 38:1660
44 Norwitz. Anal Chim Acta, 1951; 5:109
45 Norwitz. Z Anal Chem, 1950; 131:266
46 Lindsey. Analyst, 1950; 75:104
47 Chre'tien, Longi. Bull Soc Chim, France, 1944; 11:245
48 Norwitz. Anal Chim Acta, 1951; 5:518
49 Rodden. Analytical Chemistry of the Manhatlan Project. New York:McGraw-Hill, 1950:43
50 Winchester, Yntema. Ind. Engng Chem Anal Edition. 1937; 9:254
51 Foster. Anal Chem, 1951; 25:669

第三章　库仑分析法

库仑分析法是在适当条件下测量被测物电解反应所消耗的电量，并根据法拉第定律计算被测物的量的一种电分析化学法。由于库仑分析是基于电量的测定，因此测定过程中要求电极反应的电流效率达到或接近100%。如果电流效率比较低，只要知道确切数值，也可用于测定，但要求损失的电量具有重现性。一般，在精密测定中均利用电流效率为100%或非常接近100%的反应。

在库仑分析中，根据被测物在电极上直接或间接进行的电极反应，可以分为初级库仑分析和次级库仑分析。凡是由被测物中电活性组分不断电转化所消耗的电量来进行定量分析的，称之为初级库仑分析；凡是通过被测物和某一辅助试剂的电极反应产物在进行定量化学反应过程中所消耗的电量来测定被测物含量的，称为次级库仑分析。初级库仑分析中只要求电极反应定量进行。次级库仑分析中不但要求电极反应定量发生，而且要保证次级反应定量进行，次级库仑分析中应用了一般分析的酸碱反应、氧化还原反应以及沉淀和络合物的形成反应。

根据电解进行的方式不同，可将库仑分析分为控制电流库仑分析法（或称为恒电流库仑滴定）和控制电位库仑分析法。前者是建立在控制电流电解过程的基础上，后者是建立在控制电位电解过程的基础上。在电解过程中，电极表面发生反应的性质和电极反应完成的程度主要取决于电极的电位，电极的电位必须控制在保证电极反应定量进行的范围之内。在恒电流库仑滴定中，借助过量加入的某种电活性物质起的氧化还原缓冲作用，控制电极的电位。在控制电位库仑分析中，用恒电位仪控制电极电位，使其恒定在某一适当的数值。通常，恒电流技术只适用于包含次级反应的过程，恒电流库仑滴定中电解电流可以根据被测物含量任意选择，使滴定过程在很短的时间内完成，仪器装置比较简便；控制电位技术则可应用于初级和次级两种过程，控制电位库仑分析法根据各种被测物的电化学特性准确地控制电极电位，可达到分别测定的目的，具有较好的选择性，但所需的电解时间较长，分析速度较慢。

第一节　初级库仑分析法

一、控制电位初级库仑分析法

表3-1列出了采用控制电位初级库仑分析法测定一些物质的应用和测定条件等，表中被测组分按元素的原子序数顺序编排。

表3-1　物质的控制电位初级库仑分析法[1,2]

被测定的组分	分析对象	可测定的量或范围	工作电极的电位① E/V	实验条件，干扰离子
H_2	燃(料)气	微量的	−0.04	工作电极—Pt或Pd，覆盖了铂黑的，工作电极的电位由外电源调压器供给
	氯，氮，饱和烃类	$(1\sim10^3)\mu g\cdot g^{-1}$	0.1～1.0	$H_2\rightarrow HCl$，$H_2\rightarrow H_2O$②，$6mol\cdot L^{-1}KOH$，工作电极——焦化石墨，覆盖了铂黑的，辅助电极——金属陶瓷化多孔的Pd，工作电极的电位由化学电源原电池供给

续表

被测定的组　分	分 析 对 象	可测定的量或范围	工作电极的电位[①] E/V	实验条件，干扰离子
H_2	氩，氮，饱和烃类	$(1\sim10^3)\mu g \cdot g^{-1}$	0.6～0.8	$H_2 \rightarrow H_2O \rightarrow O_2$，5mol·$L^{-1}$KOH，工作电极——Ni，辅助电极——Ni，工作电极的电位由化学电源原电池供给
H^+	溶液	$10^{-8}mol \cdot L^{-1}$	0.2～0.4	分析溶液，工作电极——Pt，辅助电极——Ag/AgCl，工作电极的电位由化学电源原电池供给
H_2O	气体，有机化合物	$2mm \cdot m^{-3}$	—	聚合薄膜，吸附H_2O，工作电极——Pt，辅助电极——Pt，工作电极的电位由外电源调压器供给，或工作电极的电位由化学电源原电池供给
	天然对象，烃，惰性气体	$(0\sim10)mg \cdot L^{-1}$	—	$H_2O \rightarrow H_3PO_4$，P_2O_5，覆盖于Pt电极上，工作电极——Pt，辅助电极—Pt，工作电极的电位由化学电源原电池供给
	水，吸附于ThO_2上的	$(1\sim350)\mu g$	—	P_2O_5，覆盖于Pt电极上，工作电极——Pt，辅助电极——Pt，工作电极的电位由化学电源原电池供给
H_2O_2	漂白槽的溶液	微量的	0.7～0.9	H_2O_2，O_2，25% NaOH溶液，工作电极——多孔的Ag，工作电极的电位由化学电源原电池供给
Li^+	溶液	2mmol	—	乙腈＋四乙基铵高氯酸盐，工作电极——Hg，工作电极的电位由化学电源原电池供给
CO	气体混合物	$(1\sim100)mg \cdot L^{-1}$	0.65～1.25	$CO \rightarrow CO_2$ 工作电极——氟化层状的Pt气体扩散的，工作电极的电位由外电源调压器供给
	气体，熔融金属	微量的	0.2～0.4	固体的I_2O_5，140℃，$CO_2 \rightarrow I_2$ $CaCl_2$＋5%CaC_2，工作电极——Pt，辅助电极——Hg、C，工作电极的电位由化学电源原电池供给
C，CO_2	金属融体，发生炉煤气	微量的	—	$CaCl_2$＋5%CaC_2，工作电极——金属，辅助电极——CO＋CO_2混合物，工作电极的电位由化学电源原电池供给
CO_2	气体，常压的空气	微量的	0.2	KOH溶液，工作电极——Pt、Pd、PdH_2，辅助电极——Hg、Ag/AgCl，工作电极的电位由化学电源原电池供给
$C_2O_4^{2-}$	溶液	$5\times(10^{-8}\sim10^{-5})$ $mol \cdot L^{-1}$	1.6	0.5mol·L^{-1} H_2SO_4，工作电极——石墨纤维，工作电极的电位由外电源调压器供给 Cr^{6+}、Fe^{2+}、U^{6+}有干扰
NO_2^-	气体	4mg	0.95	1mol·L^{-1}按照CH_3COOH和CH_3COONa，pH4.7，工作电极的电位由外电源调压器供给，SCN^-、Mn^{2+}、Sb^{3+}有干扰
NO，HNO_2	化学反应的产物	$(10^{-6}\sim10^{-3})$ $mol \cdot L^{-1}$	0.09～－12.5	0.5mol·L^{-1} Na_2HPO_4，pH≈5～7，0.5mol·L^{-1}按照Na_2SO_4及NaH_2PO_4，工作电极——Hg，工作电极的电位由外电源调压器供给
NO	N_2	$(0.1\sim1)ng \cdot g^{-1}$	－0.3	$NO \rightarrow NO_2$，二氧化硅，浸以$FeSO_4$，350℃，在10%的H_2SO_4中的$KMnO_4$，0.01mol·L^{-1} KI，工作电极——Pt，辅助电极——Pt，工作电极的电位由外电源调压器供给
NO，NO_2	气体的混合物	痕量的	0.2～0.4	$NO \rightarrow NO_2$，玻璃棉，浸以电解质的溶液，工作电极——Pt，辅助电极——活性炭、银、工作电极的电位由化学电源原电池供给，酸性和碱性产物有干扰
	色层分析的产物	$(10^{-2}\sim1)\mu g \cdot g^{-1}$	0.3	$NO \rightarrow NO_2$，0.01mol·L^{-1} KI，工作电极——Pt，辅助电极——Ag，C，工作电极的电位由化学电源原电池供给

续表

被测定的组　分	分析对象	可测定的量或范围	工作电极的电位① E/V	实验条件，干扰离子
NO，NO_2	空气，内燃发动和废气	0.02mg·L^{-1}	0.2～0.4	NO→NO_2 1%的 H_2SO_4 溶液和 3%的 KBr 溶液，工作电极——Pt，辅助电极——活性炭、Ag，工作电极的电位由化学电源原电池供给，H_2S、SO_2、SO_3、NH_3、烃有干扰
NH_3	色层分析的产物，气体	$(10^{-2}$～$1)\mu g \cdot g^{-1}$	0.2～0.4	NH_3→NO_2，0.1mol·L^{-1} KI，工作电极——Pt、NH_3 → NH_4^+、2mol·L^{-1} Na_2SO_4，工作电极——Al，辅助电极——C，工作电极的电位由化学电源原电池供给
O_2	惰性的及燃料气体	微量的	−0.6～0.8	5mol·L^{-1} KOH，工作电极——Ni 或 Pt，覆盖以铂黑，辅助电极——Ni，工作电极的电位由化学电源原电池供给
	废水	3μg·L^{-1}	−0.5～−0.6	0.1mol·L^{-1} HCl + 0.05mol·L^{-1} $Na_2B_4O_7$，工作电极——Pd，辅助电极——Ag/AgCl，工作电极的电位由化学电源原电池供给
	架状铁镁氧化物（人工制的）	mmol 级	0.35～0.55	0.5mol·L^{-1} H_2SO_4，工作电极——架状铁镁氧化物，工作电极的电位由外电源调压器供给
	水溶液，表面活性剂，有机物质	1μg·L^{-1}	−0.6	KOH 溶液，2mol·L^{-1} $NaClO_4$+2mol·L^{-1} NaI，工作电极——Pb、Au 或 Ag，辅助电极——Ag，工作电极的电位由化学电源原电池供给
	气体，钢	μg 级	−0.6	ZrO_2-MgO 及 ThO_2-V_2O_5（固体电解质）工作电极——金属，辅助电极——金属氧化物，工作电极的电位由化学电源原电池供给
	电解质的溶液	μg 级	−0.5～−0.7	CH_3COOH 溶液，工作电极——Ag、Au，辅助电极——Ag、Pb，工作电极的电位由化学电源原电池供给，由氟塑料或聚乙烯制成的扩散隔壁，CO、H_2S、C_2H_2、H_2、SO_2、NO 有干扰
	气体，溶解的酸	μg 级	−0.5～−0.7	Ca 及 Zr 盐（固体的电解质）KOH 溶液，工作电极——多孔的金属、Ag，辅助电极——Cd、不锈钢，工作电极的电位由化学电源原电池供给
	过氧化物，过氧化氢	μg 级	−0.6～−0.8	KOH 溶液，工作电极——Au，辅助电极——Pb、Zn，工作电极由化学电源原电池供给
	硫酸溶液	μg 级	−0.5～−0.7	乙酸缓冲液，工作电极——Au，辅助电极——Pb，工作电极的电位由化学电源原电池供给
	酒精、表面活性剂气体混合物，溶液	0.2%	−0.6	27%的 KOH，由聚乙烯制成的扩散隔膜工作电极——Ag，辅助电极——压制的镉刨屑或镉，工作电极的电位由化学电源原电池供给
	气体电解质的溶液	0.2μg	−0.6～−0.8	KOH 溶液，工作电极——银，辅助电极——铅箔，工作电极的电位由化学电源原电池供给
	钢	$(1$～$30)mg \cdot g^{-1}$	1.0	25%KOH 溶液，工作电极——Pt，辅助电极——Ag 工作电极的电位由化学电源原电池供给
	水，空气中的有机物质	微量的	−0.6～−0.8	用 CrO_3 或 MnO_4^-，H_2O_2 溶液氧化杂质，工作电极——Ag，辅助电极——Zn 或 Cd，工作电极电位由化学电源原电池供给

续表

被测定的组　分	分析对象	可测定的量或范围	工作电极的电位① E/V	实验条件，干扰离子
O_3	空气	$(0.05\sim1)ng\cdot L^{-1}$	0.2~0.5	2%NaBr+0.1%NaH_2PO_4+0.01%NaI+Na_2HPO_4 工作电极——Pt，辅助电极——炭，工作电极电位由化学电源原电池供给，与 I_2 起反应的物质或被 I^- 作用的物质有干扰
	空气	$0.04ng\cdot L^{-1}$	0.2~0.5	KBr 或 KI 溶液，工作电极——Pt，辅助电极——C，Pb 或 Ag
F_2	大气	微量的	0.5~0.7	LiCl+CdI_2 溶液，工作电极——Pt，辅助电极——Ag/AgCl，工作电极电位由化学电源原电池供给
Na^+	钠盐	2mmol	−2.45，−0.50	$Na^+\rightarrow Na\rightarrow Na^+$，乙腈+四乙基铵过氯酸盐，工作电极——Hg，工作电极电位由化学电源原电池供给
Mg^{2+}	洗提液	—	—	—
S	硫的化合物	(5~20)mg	0.85，0.50，0.80	$1mol\cdot L^{-1}$ HCl，磷酸盐缓冲液，克拉克及拉佩斯②缓冲溶液，工作电极、辅助电极——Pt，工作电极电位由外电源调压器供给
$S_2O_3^{2-}$，S^{2-}，SCN^-	水溶液	微量的		$HClO_4$，Na_2SO_3，CH_3COOH，CH_3COONa 溶液，工作电极电位由外电源调压器供给，工作电极——汞齐化的 Ag
SO_2，H_2S，CS_2	大气	μg 级	0.2~0.5	KI 溶液，工作电极——Pt，辅助电极——C+MnO_2，工作电极电位由化学电源原电池供给
		$(0.1\sim0.3)mg\cdot L^{-1}$	0.2~0.5	I_2 的溶液，工作电极——Pt，辅助电极——C+MnO_2，工作电极电位由化学电源原电池供给，HCN 有干扰
Cl_2	空气	微量的	0.1~0.2	25%LiCl+0.2%LiBr+4%乙酰胺，$3mol\cdot L^{-1}$ NaBr+$10^{-3}mol\cdot L^{-1}$ NaI，$0.01mol\cdot L^{-1}$ Na_2HPO_4+$0.1mol\cdot L^{-1}$ NaH_2PO_4，10%HCl 工作电极——Ag、Pt、Au，辅助电极——多孔的银、Ag/AgCl，工作电极电位由化学电源原电池供给，SO_2、NO_2 有干扰
HCl，氯代烃	空气	微量的	0.4~0.7	$HCl\rightarrow Cl_2$，烃$\rightarrow HCl\rightarrow Cl_2$ 25%LiCl+0.02% LiBr+4%乙酰胺，工作电极——Pt，辅助电极——多孔的银，工作电极电位由化学电源原电池供给
ClO^-	漂白浴中的生产溶液	微量的	−0.75	$ClO^-\rightarrow O_2$，0.25%NaOH+KIO_4，工作电极——多孔的银，工作电极电位由外电源，调压器供给
K^+	钾盐	微量的	−2.0~−0.5	$K^+\rightarrow K\rightarrow K^+$，$0.1mol\cdot L^{-1}$ KOH，工作电极——Hg，工作电极电位由外电源，调压器供给
Ca^{2+}				工作电极——Hg，工作电极电位由外电源调压器供给
	洗提液，模型溶液		0.05	二乙基三氨基五乙酸，pH 10，工作电极——汞齐化的 Pt，工作电极电位由外电源调压器供给

续表

被测定的组分	分析对象	可测定的量或范围	工作电极的电位① E/V	实验条件，干扰离子
Ti^{4+}	Ti-W合金	$(0.1\sim10)g \cdot L^{-1}$	-0.20	$9mol \cdot L^{-1}$ H_2SO_4 工作电极——Hg，工作电极电位由外电源，调压器供给，Se^{6+}、As^{5+}、Bi^{3+}、Te^{6+}、Cu^{2+}、Mo^{6+}有干扰
V^{4+}，V^{5+}	钢	(1～10)mg	1.20或0.50	$1.5mol \cdot L^{-1}$ H_3PO_4 或 $1.5mol \cdot L^{-1}$ H_3PO_4+$0.05mol \cdot L^{-1}$ $Na_4P_2O_7$
	V^{4+}盐的溶液	5mg	1.15	$V^{4+} \rightarrow V^{5+}$，$1.5mol \cdot L^{-1}$ H_3PO_4，工作电极——Pt
$Cr_2O_7^{2-}$	$K_2Cr_2O_7$标准溶液	$(60\sim400)\mu g \cdot g^{-1}$	$-0.6\sim0.8$	$K_2Cr_2O_7 + H_2O_2 \rightarrow O_2$，工作电极——Au、Ag，辅助电极——Zn、Cd，工作电极电位由化学电源原电池供给，还原剂和氧化剂，Cl^-，Fe^{3+}有干扰
Mn^{2+}	溶液	(0.5～10)mg 于25ml中	1.05～1.10	$0.25mol \cdot L^{-1}$ $Na_4P_2O_7$，pH 2，工作电极——Pt，工作电极的电位由外电源调压器供给，Tl^+、As^{5+}、V^{3+}、Ce^{3+}、Sb^{3+}有干扰
MnO_4^-	MnO_4^-标准溶液	(0.2～1.8)mg	$-0.6\sim-0.8$	$KMnO_4+H_2O_2 \rightarrow O_2$，工作电极——Ag、Au，辅助电极——Zn、Cd，工作电极电位由化学电源、原电池供给，还原剂、氧化剂、Cl^-、Fe^{3+}有干扰
$Fe(CN)_6^{4-}$ $Fe(CN)_6^{3-}$	盐的溶液	(10～150)mg	0.54～0.84	$0.5mol \cdot L^{-1}$ KCl，工作电极——Pt、Ag，工作电极的电位由外电源调压器供给，I^-、SCN^-有干扰
Fe^{2+}，Fe^{3+}	四架晶格子的氧化铁	w=23%～24%	0.2	$0.05mol \cdot L^{-1}$ H_2SO_4，工作电极——四架晶格子的氧化铁，工作电极的电位由外电源调压器供给
Fe^{2+}	模型溶液，标准试样	$(0.05\sim112)\mu g$	0.12～0.48	$1mol \cdot L^{-1}$ HCl，$1mol \cdot L^{-1}$ $HClO_4$，工作电极——Au、Pt，工作电极的电位由外电源调压器供给
Fe	铁样品上的氧化层	微量的	0.0	$0.15mol \cdot L^{-1}$按照 H_3BO_3 和 $NaBO_3$，pH8.4，工作电极——Fe的试样，工作电极的电位由外电源调压器供给
	U-Al合金，模型溶液，核燃料	1.92mg	-0.05	工作电极——Hg，工作电极的电位由外电源调压器供给
Fe^{3+}	标准溶液	1mg	0.56	$1mol \cdot L^{-1}$ H_2SO_4 工作电极——玻璃态石墨，工作电极的电位由外电源调压器供给
Ni^{2+}	洗提液的溶液	微量的	-0.44	$0.5mol \cdot L^{-1}$ H_2SO_4，工作电极——玻璃态石墨，工作电极的电位由外电源调压器供给
Cu^+	CuBr溶液	微量的	-0.11	$0.1mol \cdot L^{-1}$的 NaBr 和 $NaNO_3$，工作电极——Cu，工作电极的电位由外电源调压器供给
Cu^{2+}	标准溶液	0.2mmol	-0.50	$0.25mol \cdot L^{-1}$ K_2SO_4，工作电极——旋转铜圆盘，工作电极的电位由外电源调压器供给
		微量的	0.05	二乙基三氨基五乙酸，pH5或10，工作电极——齐汞化了的铂，工作电极的电位由外电源调压器供给
		1mmol	-0.60	$Cu^{2+} \rightarrow Cu^+$，乙腈+四乙基铵过氯酸盐，工作电极——Hg，工作电极的电位由外电源调压器供给
	溶液中	$(0.25\sim2.5)$ $mg \cdot g^{-1}$	-0.25	$2.5\times10^{-3}mol \cdot L^{-1}$ H_2SO_4 工作电极Ag

续表

被测定的组分	分析对象	可测定的量或范围	工作电极的电位[①] E/V	实验条件，干扰离子
Cu^{2+}	洗提液	$1\times10^{-3}mol\cdot L^{-1}$	0.39	0.5mol·L^{-1} HCl，工作电极——玻璃态石墨，工作电极的电位由外电源调压器供给
Zn^{2+}	模型溶液	微量的	−0.05	二乙基三氨基五乙酸，pH10，工作电极——齐汞化了的铂，工作电极的电位由外电源调压器供给
Se^{4+}	模型溶液	mg	−0.45	(0.2～2.0)mol·L^{-1} HCl，0.5mol·L^{-1}柠檬酸，工作电极——Au、Hg，工作电极的电位由外电源调压器供给
Sr^{2+}	锶的盐，洗提液	5×10^{-5}mol	−1.5；−0.5	$Sr^{2+}\rightarrow Sr\rightarrow Sr^{2+}$，0.03mol·$L^{-1}$ $Sr(OH)_2$，工作电极——Hg 工作电极的电位由外电源调压器供给
Mo^{6+}	Mo-Re-W 合金	(0.2～10)mg·L^{-1}	−0.25	0.2mol·$L^{-1}$$(NH_4)_2C_2O_4$+1.3mol·$L^{-1}$ H_2SO_4，pH2.1，工作电极——Hg，工作电极的电位由外电源调压器供给，Fe^{3+}、Cu^{2+}、Bi^{3+}、Ti^{4+}有干扰(用预电解除去)
Ru^{4+}	模型溶液	(0.2～2.0)g·L^{-1}	0.5	6mol·L^{-1} HCl，工作电极——Pt，工作电极的电位由外电源调压器供给，Ir^{4+}有干扰
	Ru，Ru 基的合金	100mg	0.05	5mol·L^{-1} HCl，工作电极——Hg，工作电极的电位由外电源调压器供给
Ru^{3+}	分离了贵金属以后的浓缩物	mg	−0.2	0.2mol·L^{-1} HCl，工作电极——Hg，工作电极的电位由外电源调压器供给
Ru(x)	模型溶液	0.05mg	−0.10；0.80	Ru(x)$\rightarrow Ru^{3+}\rightarrow Ru^{4+}$ 1mol·L^{-1} H_2SO_4，工作电极——Pt，工作电极的电位由外电源调压器供给
Pd^{2+}	钯的合金	0.05mg	0.55	1mol·L^{-1} Na_2HPO_4+0.5mol·L^{-1} H_3PO_4，工作电极——Pt，工作电极的电位由外电源调压器供给
	溶液、催化剂	—	氧化：0.85 还原：0.13	0.2mol·L^{-1} NaN_3+0.2mol·L^{-1}氨磺酸
Ag^{+}	涂覆于铜片上的金属层	mg 级	−0.80	KCN 溶液，工作电极——Hg，工作电极的电位由外电源调压器供给
	模型溶液	痕量的	0.55	1mol·L^{-1} $HClO_4$，工作电极——Au，工作电极的电位由外电源调压器供给，Au 有干扰
	Pd 的合金	微量	−0.15	0.1mol·L^{-1} NH_4Cl+0.1mol·L^{-1} NH_4OH，工作电极——Pt 工作电极的电位由外电源调压器供给
	溶液	4mg	−0.05 −0.10～−0.15	0.4～0.5mol·L^{-1} $HClO_4$ 或 HNO_3，工作电极——Pt，Au，工作电极的电位由外电源调压器供给，Fe^{3+}有干扰
	合金	mg	0.00	1mol·L^{-1} $HClO_4$ 工作电极——Hg，工作电极的电位由外电源调压器供给
	合金，银盐等	—	0.16	0.1mol·L^{-1} H_2SO_4+0.1mol·L^{-1}氨磺酸工作电极——Pt
	合金	—	0.16	1.0mol·L^{-1} $HClO_4$，工作电极——Hg
	溶液中	(5×10^{-5}～5×10^{-3})mol·L^{-1}	0.15	2.5×10^{-3}mol·$L^{-1}$$H_2SO_4$或$10^{-1}$mol·$L^{-1}$ CH_3COONa+5×10^{-3}mol·L^{-1} CH_3COOH 工作电极——Ag

续表

被测定的组分	分析对象	可测定的量或范围	工作电极的电位① E/V	实验条件,干扰离子
Cd^{2+}	溶液中	$(2.5\times10^{-5}\sim2.5\times10^{-3})mol\cdot L^{-1}$	−1.1	$10^{-4}mol\cdot L^{-1}$ KCl+$5\times10^{-3}mol\cdot L^{-1}$ CH_3COOH,工作电极——Pt
	标准溶液	mg 级	−0.89	$0.5mol\cdot L^{-1}$酒石酸铵+$0.35mol\cdot L^{-1}$ NH_4OH,pH9,工作电极——Hg,工作电极的电位由外电源调压器供给
	高纯的 Zn,焊料	痕量的	−0.75	$0.1mol\cdot L^{-1}$ KNO_3,含有^{109}Cd的,工作电极——Hg,工作电极的电位由外电源调压器供给
	合金	mg 级	−0.63	$1mol\cdot L^{-1}$ $HClO_4$,工作电极——Hg,工作电极的电位由外电源调压器供给
	标准的样品	mg 级	−0.73	$0.1mol\cdot L^{-1}$ KNO_3,工作电极——Pt,Hg,工作电极的电位由外电源调压器供给
	溶液	$(1\times10^{-5}\sim1\times10^{-3})mol\cdot L^{-1}$	−1.10	$0.1mol\cdot L^{-1}$ KCl,工作电极——汞齐化了的 Ag,工作电极的电位由外电源调压器供给
		$1\times10^{-5}mol\cdot L^{-1}$	0.90	$0.1mol\cdot L^{-1}$ HCl,pH1,工作电极——Ag 承载极上的汞薄层,工作电极的电位由外电源调压器供给
In^{3+}	Ag-In-Cd 合金	μg 级	−0.62	$1mol\cdot L^{-1}$ $HClO_4$+$1mol\cdot L^{-1}$ NaI,工作电极——Hg,工作电极的电位由外电源调压器供给,Ag^+、Cd^{2+}有干扰
Sn^{4+}	合金	(0.1～0.4)mg	−0.29	$3mol\cdot L^{-1}$ KBr+$0.2mol\cdot L^{-1}$ HBr,工作电极——Hg,工作电极的电位由外电源调压器供给,Cd^{2+}、Pd^{2+}有干扰
Te^{4+}	模型溶液	(0.02～1.0)mg	−0.6,−0.9 或−0.55	磷酸盐缓冲液(pH5.9),乙酸盐缓冲液(pH4.1),氨性缓冲液(pH9)③,工作电极——Au或汞齐化的 Au,工作电极的电位由外电源调压器供给
Ba^{2+}	钡(二价)盐的溶液,洗提液	(0.4～1.4)mmol	−2.0	$0.5mol\cdot L^{-1}$ $(C_2H_5)_4NI$,工作电极——Hg,工作电极电位由外电源调压器供给
Eu^{3+} Sm^{3+} Nd^{3+} Yb^{3+}	标准溶液	$\frac{1}{3}$mmol	−1.30,−1.70,−2.20	在乙腈中的 $0.01mol\cdot L^{-1}$四乙基铵过氯酸盐,工作电极——Hg,工作电极的电位由外电源调压器供给
Eu^{3+}	合金 Eu-Cd	(0.26～0.86)mg	−0.30	$Eu^{3+}\rightarrow Eu\rightarrow Eu^{3+}$,工作电极——Hg,工作电极的电位由外电源调压器供给
Re^{2+},W^{3+}	合金(Re-Mo,Re-W)	(0.7～80.0)mg	0.40	$2mol\cdot L^{-1}$ NaOH,工作电极——金属的合金,工作电极的电位由外电源调压器供给
Ir^{4+}	模型溶液	10mg	0.32	$0.2mol\cdot L^{-1}$ HCl,工作电极——Pt,工作电极的电位由外电源调压器供给
	在分离贵金属后的浓缩液	mg 级	0.25	$0.2mol\cdot L^{-1}$ HCl,工作电极——Pt,工作电极的电位由外电源调压器供给
Pt^{2+}	Pd 合金	mg 级	−0.19 或 0.55	$0.1mol\cdot L^{-1}$ NH_4Cl+$0.1mol\cdot L^{-1}$ NH_4OH,$1mol\cdot L^{-1}$ Na_2HPO_4+$0.5mol\cdot L^{-1}$ H_3PO_4,工作电极——Pt,工作电极的电位由外电源调压器供给
Au^{3+}	Pd 合金	mg 级	0.55	$1mol\cdot L^{-1}$ Na_2HPO_4+$0.5mol\cdot L^{-1}$ H_3PO_4,工作电极——Pt,工作电极的电位由外电源调压器供给
	涂于铜片上的金属层	mg 级	−1.0	KOH 溶液,工作电极——Hg,工作电极的电位由外电源调压器供给
	合金、金盐等	—	0.48	$0.5mol\cdot L^{-1}$ HCl+$0.1mol\cdot L^{-1}$氨磺酸工作电极——Pt

续表

被测定的组分	分析对象	可测定的量或范围	工作电极的电位① E/V	实验条件,干扰离子
Hg^{2+}	模型溶液	$(4\times10^{-6}\sim4\times10^{-5})mol\cdot L^{-1}$	0.80	$0.1mol\cdot L^{-1}$ $HClO_4$ 工作电极——玻璃态石墨,工作电极的电位由外电源调压器供给
Pb^{2+}	模型溶液	$1\times10^{-3}mol\cdot L^{-1}$	0.90	$0.1mol\cdot L^{-1}$ HCl,pH1,工作电极——Ag承载板上的汞薄层,工作电极的电位由外电源调压器供给
Pb^{4+}	铅盐	微量	0.4~0.6	HNO_3 溶液,工作电极——Pt,工作电极的电位由外电源调压器供给
Pb^{4+}	方铅矿	20mg	0.9	$Pb^{2+}\rightarrow PbO_2\rightarrow Pb^{2+}$, $1.5mol\cdot L^{-1}$ HNO_3,工作电极——Pt,$i=15mA\cdot cm^{-2}$,20℃
PbO	Zn,Pb	$30\mu g\cdot g^{-1}$	−1.6	$3mol\cdot L^{-1}$ $HClO_4$,工作电极——汞齐化的铅,工作电极的电位由外电源调压器供给
Pb^{2+}	模型溶液	$(10^{-7}\sim10^{-6})mol\cdot L^{-1}$	−0.65	$0.1mol\cdot L^{-1}$ $HClO_4$,工作电极——玻璃态石墨,工作电极的电位由外电源调压器供给,Cu^{2+}有干扰
	玻璃,标准溶液	mg级	−0.15	$Pb^{2+}\rightarrow Pb(Hg)$,$0.4mol\cdot L^{-1}C_4H_4O_6$+$(0.30\sim0.70)mol\cdot L^{-1}$ $HClO_4$,工作电极——Hg,工作电极的电位由外电源调压器供给
	合金,标准溶液	mg级	−0.55	$3mol\cdot L^{-1}$ NaBr + $0.25mol\cdot L^{-1}$ $C_4H_4O_6$,工作电极——Hg,工作电极的电位由外电源调压器供给
		$(7\times10^{-7}\sim5\times10^{-6})mol\cdot L^{-1}$	−0.80~−0.0	$Pb^{2+}\rightarrow Pb$(金属),$0.1mol\cdot L^{-1}$ $NaClO_4$ pH2,工作电极——含碳的,工作电极的电位由外电源调压器供给
Bi^{3+}	标准溶液玻璃	μg级	0.19	$Bi^{3+}\rightarrow Bi(Hg)$,$0.4mol\cdot L^{-1}$ $C_4H_4O_6$+$0.1mol\cdot L^{-1}$ $HClO_4$ 工作电极——Hg,工作电极的电位由外电源调压器供给
Po^{2+}	标准溶液	(0.4~8.0)mg	−0.84	$0.1mol\cdot L^{-1}$ $HClO_4$,工作电极——Au,工作电极的电位由外电源调压器供给
U^{6+}	U-Al合金	约24%	−0.15	$U^{6+}\rightarrow U^{4+}$,H_2SO_4,工作电极——Hg,工作电极的电位由外电源调压器供给
	铀的标准	(33~114)mg	−0.79	$0.25mol\cdot L^{-1}$ H_2SO_4,工作电极——Hg,工作电极的电位由外电源调压器供给
	铀-锌合金	mg级	−0.33	$0.05mol\cdot L^{-1}$ H_2SO_4+$0.5mol\cdot L^{-1}$对氨基苯磺酸,工作电极——Hg,工作电极的电位由外电源调压器供给,Sb、Bi、Mn有干扰
	亚硝酸铀酰的溶液	(150~300)mg	0.15~0.20	$U^{6+}\rightarrow U^{4+}$,$4.5mol\cdot L^{-1}$HCl+$1.5mol\cdot L^{-1}$对氨基苯磺酸,工作电极——Pt,工作电极的电位由外电源调压器供给,Fe^{3+}、Pu^{4+}有干扰
	铀的氧化物	mg级	−0.38	$U^{6+}\rightarrow U^{4+}$,H_3PO_4,工作电极——Hg,工作电极的电位由外电源调压器供给
	U及Pu氧化物的混合物	mg级	0.15	$U^{6+}\rightarrow U^{4+}$,$0.5mol\cdot L^{-1}$ H_2SO_4 + $0.3mol\cdot L^{-1}$ H_3PO_4,工作电极——Hg,工作电极的电位由外电源调压器供给
	ThO_2及UO_2的混合物,人工的混合物UO_{2+x}的试样,铀的氧化物,作为核反应的燃料	(0.2~20.0)mg	−0.24~−0.38	30%$H_3PO_4$0.5mol · L^{-1} H_2SO_4 + $6mol\cdot L^{-1}$ H_3PO_4,$6mol\cdot L^{-1}$ H_3PO_4 + $1mol\cdot L^{-1}$ $HClO_4$,$(0.5\sim1.0)mol\cdot L^{-1}$ H_2SO_4 $5mol\cdot L^{-1}$ H_2SO_4,工作电极——Hg,工作电极的电位由外电源调压器供给

续表

被测定的组　分	分 析 对 象	可测定的量或范围	工作电极的电位① E/V	实验条件,干扰离子
U^{6+}	核燃料的陶瓷氧化物	(0.2～20.0)mg	−0.35	U^{4+}→U^{6+},1mol·L^{-1} H_2SO_4,工作电极——Hg,工作电极的电位由外电源调压器供给
U^{4+}	铀和钚氧化物的混合物	μg 级	0.72	0.25mol·L^{-1} H_2SO_4 + 1mol·L^{-1} HNO_3,工作电极的电位由外电源调压器供给
Np^{4+}	U-Np 的混合物	μg 级	1.02	0.5mol·L^{-1} H_2SO_4,含有 0.25ml 0.05mol·L^{-1} $Ce(SO_4)_2$ 和 0.5ml 对氨基苯磺酸,工作电极——Pt,工作电极的电位由外电源调压器供给,Au、Pt、Hg、Te、Cl^-(0.1mol·L^{-1})有干扰
Np^{5+}	标准溶液	μg 级	−0.70	1mol·L^{-1} H_2SO_4,工作电极——玻璃,工作电极的电位由外电源调压器供给
Pu^{4+}	含 Pu 材料,固体的和液体的试样	(1～2)mg	0.7	Pu^{4+}→Pu^{3+},(1～5)mol·L^{-1} H_2SO_4,工作电极——Pt,工作电极的电位由外电源调压器供给,U^{4+}有干扰
	铀和钚氧化物的混合物	2.6g·L^{-1}	0.32	0.25mol·L^{-1} H_2SO_4 + 1mol·L^{-1} HNO_3,含有 1ml 对氨基苯磺酸,工作电极——Au,工作电极的电位由外电源调压器供给
	陶瓷的,核燃料的材料	mg 级	0.95	Pu^{4+}→Pu^{3+},1mol·L^{-1} H_2SO_4,工作电极——Pt,工作电极的电位由外电源调压器供给
	铀和钚的混合物	(0.2～25)mg	0.30	(0.025～0.2)mol·L^{-1} H_2SO_4 + 0.015mol·L^{-1}二苯甲酮磺酸的二钠盐③,含有对氨基苯磺酸的 0.5mol·L^{-1} H_2SO_4,工作电极——Hg,工作电极的电位由外电源调压器供给
			0.70;0.30	Pu^{4+}→Pu^{3+},1mol·L^{-1} H_2SO_4 1mol·L^{-1} HCl+7×10^{-2}mol·L^{-1}对氨基苯磺酸,工作电极——Pt,工作电极的电位由外电源调压器供给
			0.93	Pu^{4+}→Pu^{3+},0.5mol·L^{-1} H_2SO_4 + 0.3mol·L^{-1} H_3PO_4 工作电极——Pt,工作电极的电位由外电源调压器供给,硝酸、铱、汞有干扰
Pu^{4+}	铀酰硝酸盐的溶液,照射核燃料的精制产物,Pu^{4+}的氧化物	μg 级	0.55	Pu^{4+}→Pu^{3+},4mol·L^{-1} HCl+2mol·L^{-1} H_2SO_4,工作电极——Pt,工作电极的电位由外电源调压器供给
	洗提液	(21～23)mg	0.74	0.5mol·L^{-1} H_2SO_4,工作电极——玻璃态石墨,工作电极的电位由外电源调压器供给
Pu^{3+},Pu^{4+}	U 和 Pu 氧化物的混合物	mg 级	0.35,0.93	0.5mol·L^{-1} H_2SO_4 + 0.8mol·L^{-1} H_3PO_4,工作电极——Pt,工作电极的电位由外电源调压器供给
Pu^{4+}	钚的氧化物,金属陶瓷-15%	(1～10)mg	0.22,0.70	Pu^{4+}→Pu^{3+}→Pu^{4+},0.5mol·L^{-1} H_2SO_4,工作电极——Pt,工作电极的电位由外电源调压器供给
Am^{3+}	模型溶液	(400～1300)mg	1.05	Am^{3+}→Am^{4+},(0.05%～0.2%) $AgNO_3$+$(NH_4)_2S_2O_8$,工作电极——Pt,工作电极的电位由外电源调压器供给

① 参比电极为饱和甘汞电极(SCE)。

② "→"表示物质从一种相转变成另一种相,或从一种物质变成另一种物质(以下均同此)。

③ Clark 和 Lubs 缓冲液,pH 间隔为 0.2,配制见《分析化学手册》(第二版)第一分册表 3-14。

二、恒电流初级库仑分析法

表 3-2 列出了一些物质的恒电流初级库仑分析法，表中被测组分按元素的原子序数顺序编排。

表 3-2 物质的恒电流初级库仑分析法[1]

被测定的组分	分析对象	可测定的量或范围	实验条件，电解电流①
H_2	钢	微量	C_2H_5OH，含有 50ml HCl 和 25ml $C_4H_6O_6$，或 CH_3OH 含有 50ml 2mol·L^{-1} HCl 和 2.5g 柠檬酸，工作电极——Pt
H_2，H_2O	有机的和无机的物质	(1.0～1.5)mg	15%H_3PO_4，工作电极——Pt，辅助电极——Pt，$i\leqslant$36mA
O_2	铜的氧化物	20%	$2CuO\rightarrow 2Cu+O_2$，1.5mol·L^{-1} NaOH，i 为 10mA，工作电极——汞齐化了的 Pt，辅助电极——Pt
	有机物质	(1.0～1.5)mg	有机物质，$CO\rightarrow CO_2\rightarrow H_2O$，$i$ 为 10mA，工作电极——Pt 覆盖了 P_2O_5 的辅助电极——Pt
Ni^{2+}	金属合金、Ag、Cu 基的焊料	8×10^{-3}g·L^{-1}	$Ni^{2+}\rightarrow Ni\rightarrow Ni^{2+}$，0.05mol·$L^{-1}$ H_2SO_4+0.05mol·L^{-1} K_2SO_4，0.05mol·L^{-1} NH_4OH + 0.05mol·L^{-1} $(NH_4)_2SO_4$，工作电极——C、Pt，预先从分析溶液中离析出金属离子于工作电极的表面，物质的含量由工作电极表面的电解溶解作用所消耗去的电量来计算
Cu^{2+}	黄铜	0.1g·L^{-1}	$Cu^{2+}\rightarrow Cu\rightarrow Cu^{2+}$，0.1mol·$L^{-1}$ H_2SO_4+0.1mol·L^{-1} K_2SO_4，工作电极——Pt、C，预先从分析溶液中离析出金属离子于工作电极的表面，物质的含量由工作电极表面的电解溶解作用所消耗去的电量来计算
	电解质的溶液	mg 级	$Cu^{2+}\rightarrow Cu\rightarrow Cu^{2+}$，工作电极——Pt
	青铜，焊料 Cu-Ni，Ag-Ni-Cu，Cd-Cu，Ag-Cu-Bi，Cu，Zn，Mg，Al，Sn，Fe 基的焊料	≥1×10^{-3}g·L^{-1}	$Cu^{2+}\rightarrow Cu\rightarrow Cu^{2+}$，0.05mol·$L^{-1}$ H_2SO_4+0.05mol·L^{-1} K_2SO_4，0.05mol·L^{-1} NH_4OH + 0.05mol·L^{-1} $(NH_4)_2SO_4$，工作电极——Pt、C，预先从分析溶液中离析出金属离子于工作电极的表面，物质的含量由工作电极表面的电解溶解作用所消耗去的电量来计算
	半导体的化合物、Se、Te、Ag、Cu 基的合金	≥1×10^{-3} g·L^{-1}	$Cu^{2+}\rightarrow Cu\rightarrow Cu^{2+}$，0.05mol·$L^{-1}$ H_2SO_4+0.05mol·L^{-1} K_2SO_4 乙醇，0.1mol·L^{-1} KCl+0.1mol·L^{-1} HCl，工作电极——Pt、C，预先从分析溶液中离析出金属离子于工作电极的表面，物质的含量由工作电极表面的电解溶解作用所消耗去的电量来计算
	Ag-Cu 合金	≥5×10^{-9}g	$Cu^{2+}\rightarrow Cu\rightarrow Cu^{2+}$，1g $(NH_4)_2SO_4$+1ml H_2SO_4 于 1L H_2O 中，工作电极——Pt，i 为（2.5～5.0）mA·cm^{-2}
Zn^{2+}	黄铜，电解质的溶液、电镀槽（浴）	>8×10^{-3}g·L^{-1}	$Zn^{2+}\rightarrow Zn\rightarrow Zn^{2+}$，0.05mol·$L^{-1}$ NH_4OH+0.05mol·L^{-1} $(NH_4)_2SO_4$+0.1mol·L^{-1} H_2SO_4+0.1mol·L^{-1} K_2SO_4，工作电极——C、Pt，预先从分析溶液中离析出金属离子于工作电极的表面，物质的含量由工作电极表面的电解溶解作用所消耗掉的电量来计算
Se^{4+}	模型溶液，合金，半导体的化合物、矿泥、Se、Cu、Te 及 Ag 基的化合物	>8×10^{-3}g·L^{-1}	$Se^{4+}\rightarrow Se\rightarrow Se^{4+}$，含有 0.1mol·$L^{-1}$ KCl 的水及酒精溶液，工作电极——包了铜的 Pt、C，预先从分析溶液中离析出金属离子于工作电极的表面，物质的含量由工作电极表面的电解溶解作用所消耗掉的电量来计算
Mo^{6+}	电解质的溶液	10^{-6}mol·L^{-1}	$Mo^{6+}\rightarrow MoO_2\rightarrow Mo^{6+}$，柠檬酸溶液，工作电极——Hg
Ag^+	电镀的覆盖层，微电阻	mg 级	0.05mol·L^{-1} H_2SO_4+0.05mol·L^{-1} K_2SO_4，工作电极——分析目的物，$i\geqslant$1mA，HNO_3、表面活性剂有干扰
	合金、Ag-Cu、Ag、Cu、Cd、Ag-Cu-Ni、Ag-Bi、Ag、Cu-Bi、Ag-Se-Te 的焊料	>8×10^{-3}g·L^{-1}	$Ag^+\rightarrow Ag\rightarrow Ag^+$，0.05mol·$L^{-1}$ H_2SO_4+0.05mol·L^{-1} K_2SO_4+$K_2S_2O_8$+0.05mol·L^{-1} NH_4OH+0.05mol·L^{-1} $(NH_4)_2SO_4$+$(NH_4)_2SO_4$，工作电极——Pt、C，预先从分析溶液中离析出金属离子于工作电极的表面，物质的含量由工作电极表面的电解溶解作用所消耗掉的电量来计算
	Ag 的氧化物或氢氧化物，银的盐类	mg 级	(1.3～2.0) mol·L^{-1} NaOH，i 为 (20～200) mA，工作电极——Ni
	$AgNO_3$ 的溶液	(0.2～1.2)mg	0.1mol·L^{-1} $HClO_4$，i 为 2mA，工作电极——Pt
	半导体的化合物、Ag_3SI、Ag_3SBr	>30%	i 为 0.05mA，工作电极——Ag_3SBr 或 Ag_3SI

续表

被测定的组分	分析对象	可测定的量或范围	实验条件，电解电流①
Cd^{2+}	电解质、合金、Cd-Cu、Ag-Cd-Cu、Ag-Cu-Cd-Ni 基的焊料	$>8\times10^{-3}g\cdot L^{-1}$	$Cd^{2+}\rightarrow Cd\rightarrow Cd^{2+}$，0.05mol·$L^{-1}$ H_2SO_4+0.05mol·L^{-1} K_2SO_4，0.05mol·L^{-1} NH_2OH+0.05mol·L^{-1} $(NH_4)_2SO_4$，工作电极——Pt、C，预先从分析溶液中离析出金属离子于工作电极的表面，物质的含量由工作电极表面的电解溶解作用所消耗掉的电量来计算
Te^{4+}	模型溶液，矿泥、合金、半导体、基于硒、碲、银、铜的化合物	$>8\times10^{-3}g\cdot L^{-1}$	$Te^{4+}\rightarrow Te\rightarrow Te^{4+}$，0.05mol·$L^{-1}$ H_2SO_4+0.05mol·L^{-1} K_2SO_4，0.1mol·L^{-1} HNO_3+0.1mol·L^{-1} KNO_3，0.1mol·L^{-1} KCl+0.1mol·L^{-1} HCl，含有0.1mol·L^{-1} KCl+0.1mol·L^{-1} HCl的乙醇工作电极——Pt、C，预先从分析溶液中离析出金属离子于工作电极的表面，物质的含量由工作电极表面的电解溶解作用所消耗掉的电量来计算
Au^{3+}	电解质，Au-S-Ag的合金	$>8\times10^{-3}g\cdot L^{-1}$	$Au^{3+}\rightarrow Au\rightarrow Au^{3+}$，0.15mol·$L^{-1}$ KCN+0.02mol·L^{-1} K_2SO_4+0.05mol·L^{-1} K_2SO_4，工作电极——Pt、C，预先从分析溶液中离析出金属离子于工作电极的表面，物质的含量由工作电极表面的电解溶解作用所消耗掉的电量来计算
Pb^{2+}	电解质	mg级	$Pb^{2+}\rightarrow Pb\rightarrow Pb^{2+}$，70g·$L^{-1}$ NaOH，1g·L^{-1} NH_4OH、HCl和20g·L^{-1}甘油，工作电极——不锈钢
Bi^{3+}	模型溶液、合金、Ag-Bi-Cu，Ag-Bi、BiI_3单晶	$>8\times10^{-3}g\cdot L^{-1}$	$Bi^{3+}\rightarrow Bi\rightarrow Bi^{3+}$，0.1mol·$L^{-1}$ HNO_3+0.1mol·L^{-1} KNO_3，工作电极——Pt、C，预先在分析溶液中离析出金属离子于工作电极的表面，物质的含量由工作电极表面的电解溶解作用所消耗掉的电量来计算
U^{6+}	纯的铀、氧化物	mg级	$U^{6+}\rightarrow U^{3+}\rightarrow U^{4+}\rightarrow U^{6+}$，1mol·$L^{-1}$ HCl，i为10mA，工作电极——Pt
Pd^{4+}	模型溶液	mg级	$Pd^{4+}\rightarrow Pd$，10% H_2SO_4(沸腾)10% HCl，i为(3～4)mA·cm^{-2}

① "i"表示电解电流，本表数据有两种表示方式：电流强度单位为mA；电流密度单位为mA·cm^{-2}。

第二节　次级库仑分析法

一、恒电流次级库仑分析法

表3-3列出了一些物质的恒电流次级库仑分析方法。表中被测定元素按原子序数顺序编排；i为电解电流值，以电流强度(mA)或电流密度(mA·cm^{-2})表示；(Ⅰ)表示一价元素；K为热力学温度的单位。

表3-3　物质的恒电流次级库仑分析法[1]

被测定的组分	分析对象	可测定的量或范围	滴定剂	实验条件，干扰离子	确定滴定终点的方法
H_2	Sn，Ti，Nb，Be不锈钢	(0.1～650)μg·g^{-1}	BrO^-	$H_2\rightarrow NH_3$，5mol·L^{-1} NaBr于pH8.6的硼酸盐缓冲液中	安培滴定法
H_2O	矿物，含硅物质	0.4%～4.5%	I_2	费希尔试剂，i=2mA，石墨指示电极	双安培滴定法
	吸附于钢的玻璃表面	>0.20μg·cm^{-2}	BrO^-	$H_2O\rightarrow NH_3$，5mol·L^{-1} NaBr于pH8.6的硼酸盐缓冲液中	安培滴定法
	气体和聚合的物质中的	(3～10)μg·g^{-1}	I_2	费希尔试剂，i为(25～100)mA	双安培滴定法
	过氧化物硅烷醇中的	(0.4～0.9)μg	I_2	费希尔试剂，石墨指示电极	双安培滴定法
	气体、液体中的	(5～500)μg	I_2	费希尔试剂	双安培滴定法、安培滴定法
	气体、有机物质的	>1μg	I_2	费希尔试剂	安培滴定法

续表

被测定的组分	分析对象	可测定的量或范围	滴定剂	实验条件，干扰离子	确定滴定终点的方法
H_2O_2	H_2O_2溶液	$(1\sim100)\mu g$	BrO^-	$1mol\cdot L^{-1}$ NaBr 在硼酸盐缓冲液中，pH3.2，i为$(4\sim19)$ mA	安培滴定法
强的和弱的酸(HCl，H_2SO_4，H_3BO_3)	酸的水溶液和非水溶液	$>0.001mol\cdot L^{-1}$	OH^-	$1mol\cdot L^{-1}$ K_2SO_4，Na_2SO_4，$(0.03\sim0.2)mol\cdot L^{-1}$ KBr，$i\geq1mA\cdot cm^{-2}$，玻璃指示电极	比色法，非极化电极的电位分析法 $i=0$
H_2S，H_2SO_4	气体的、油的，磺酸中的	$>5\mu g\cdot L^{-1}$	I_2	$H_2SO_4\rightarrow SO_2$，$1mol\cdot L^{-1}$ KI，S有干扰	双安培滴定法
强的和弱的碱	水溶液或非水溶液	$>0.001mol\cdot L^{-1}$	H^+	在$0.1mol\cdot L^{-1}$ $NaClO_4$中的乙酸-乙酸酐(95+5)混合物，在丙酮中的$(6\sim8)mol\cdot L^{-1}$ $NaClO_4$和$LiClO_4$，i为1.5mA，铋或玻璃指示电极	非极化电极的电位分析法 $i=0$，双安培滴定法
Be	铍的样品	$(8\sim10)mg$	Br_2	$0.1mol\cdot L^{-1}$ KBr $+0.14mol\cdot L^{-1}$ HNO_3+2-甲基-8-羟基喹啉	
C	Ti、Ni、Pu、Mo合金钢，生铁，铀和钚的熔合物	$>0.5\mu g$	OH^-	$C\rightarrow CO_2$，$Ba(OH)_2$(pH9.9)，$BaCl_2\cdot 2H_2O$或$Ba(ClO_4)_2$(pH9.5)，玻璃指示电极，$i\geq1mA$，酸性和碱性的气体有干扰	非极化电极的电位分析法，$i=0$，比色法
	工业的样品钢	$>0.5\mu g$	CH_3OK	$C\rightarrow CO_2$，无水丙酮$+0.5\%$ CH_3OH+KI，甲酰替二甲胺+2ml 0.1%百里酚酞+KI+3ml羟乙基胺	应用指示剂的视测法
CN	气体的混合物，电解(溶)液	$>94\mu g$	Br_2	硼酸盐缓冲溶液	极化电极的电位分析法
CO_2	常压空气	$>10\mu g\cdot g^{-1}$	OH	$Ba(ClO_4)_2$，pH>9.0，$i\geq2mA$，玻璃指示电极或铋指示电极，酸性或碱性气体有干扰	非极化电极的电位分析法，$i=0$
N_2	钛、钢、废水，石油醚海水	$<30\mu g\cdot g^{-1}$	BrO^-，H^+或OH^-	$N_2\rightarrow NH_3$ 酸性或碱性的气体干扰	安培滴定法，比色法
NO_3^-	水溶液	$5\times10^{-5}mol\cdot L^{-1}$	Br_2，Ti^{3+}	$1.6mol\cdot L^{-1}$KCl$+0.1mol\cdot L^{-1}$ KBr$+2.5\times10^{-2}mol\cdot L^{-1}$$CuSO_4$，pH3.5，$0.6mol\cdot L^{-1}$ $TiOSO_4$ $+8mol\cdot L^{-1}$ H_2SO_4	双安培滴定法，分光光度法
NO_3^-	电解(溶)液	$(0.8\sim10)mmol$	Fe^{2+}，Ti^{3+}	含有H_3PO_4和Fe^{3+}的80% H_2SO_4，$0.6mol\cdot L^{-1}$ $TiOSO_4$ $+8mol\cdot L^{-1}$ H_2SO_4 Mn^{2+}、Sb^{3+}、SCN有干扰	双安培滴定法
O_2	天然水，气体	—	紫罗精	乙酸盐缓冲液	双安培滴定法
	钛及其合金、生铁、高温分解产品	$>5.5\mu g\cdot g^{-1}$	OH^-	$O_2\rightarrow CO\rightarrow CO_2$，$5mol\cdot L^{-1}$ $Ba(ClO_4)_2$，pH9.5，酸性及碱性气体有干扰	非极化电极的电位分析法，$i=0$
F	电解(溶)液	$>4\mu g\cdot g^{-1}$	Al^{3+} La^{3+}	$70\%C_2H_5OH+0.3mol\cdot L^{-1}$ KCl $+0.3mol\cdot L^{-1}$ CH_3COOH，发生电极为Al、LaB_6，指示电极为离子选择膜电极、铍电极	非极化电极的电位分析法，$i=0$
Na_2CO_3 $Na_2B_4O_7$	盐类、标准的样品	大量	OH^-	$1mol\cdot L^{-1}$ Na_2SO_4，pH<7，$i\geq1mA$，玻璃指示电极，CO_2有干扰	非极化电极的电位分析法，$i=0$

续表

被测定的组分	分析对象	可测定的量或范围	滴定剂	实验条件，干扰离子	确定滴定终点的方法
NaCl	单晶	大量	Ag^+	1mol · L^{-1} $NaNO_3$ + 1mol · L^{-1} CH_3COOH + 50% CH_3OH，Ag 发生电极，Ag 指示电极	非极化电极的电位分析法，$i=0$
$NaNO_3$ Na_2SO_4 NaAc	盐的溶液	>1mg	OH^-	$NaNO_3 \rightarrow HNO_3$，$Na_2SO_4 \rightarrow H_2SO_4$，1mol · L^{-1} Na_2SO_4 + 10^{-3} mol · L^{-1} H_2SO_4 玻璃指示电极	非极化电极的电位分析法，$i=0$
S	铁、钢、石油、硫化碱液、石油醚	>0.01mg，>8μg · L^{-1}	I_2	S-SO_2，0.1% KI + 1% CH_3COOH，0.05mol · L^{-1} KI+0.05mol · L^{-1} HCl，不饱和烃有干扰	非极化电极的电位分析法，$i=0$，安培滴定法
S^{2-}	电解(溶)液	>1×10^{-3}g · L^{-1}	Ag^+	(3～10)mol · L^{-1} NaCN + 0.1mol · L^{-1} NaOH，熔化 LiCl + KCl，Ag 发生电极，Ag/Ag_2S 指示电极	非极化电极的电位分析法，$i=0$，双安培滴定法
SO_2	空气，气体混合物，废气的	>0.5，>0.7	I_2，Br_2	≥0.1mol · L^{-1} KBr + 7.5mol · L^{-1} H_2SO_4，1.5% KI，在磷酸盐缓冲液中，pH7.4，$i=10^{-7}$A · cm^{-2}，NO_2、链烯烃有干扰	非极化电极的电位分析法，$i=0$，双安培滴定法
SO_3^{2-} $S_2O_3^{2-}$	H_3PO_4 溶液	>5×10^{-3}g · L^{-1}	Br_2，I_2、Cu^{2+}、Cr^{6+}	在 Cr^{6+} 的作用下从 KI 发生 I_2，pH ≤ 7，K_2SO_4、$(NH_4)_2SO_4$、Cu 发生电极，NO_2、链烯烃有干扰	非极化电极的电位分析法，$i=0$
H_2S	天然气，气体混合物，烃	φ>10^{-8}	Br_2，I_2	≥0.1mol · L^{-1} KBr，其中含有 32g 的柠檬酸钾，15g KI 及 10g 的二甲基亚砜	非极化电极的电位分析法，$i=0$
亚磷酸盐	次磷酸盐	>0.4×10^{-3} g · L^{-1}	Br_2	0.5mol · L^{-1} KBr，pH6.6，$i=(0.4～4)$mA · cm^{-2}，50°C	非极化电极的电位分析法，$i=0$
Cl^-	天然水的，35%H_2SO_4，53% H_3PO_4，37% $HClO_4$	>0.1μg · L^{-1}	Ag^+	80%CH_3OH+0.05mol · L^{-1} HNO_3，CH_3COOH + H_2O=3+1，Ag 发生电极；Ag/AgCl 指示电极，Br^-，I^-，SCN^-，CN^-，SO_3^{2-}	非极化电极的电位分析法，$i=0$
ClO	1mol · L^{-1} HNO_3	>0.2mmol	Ag^+	0.1mol · L^{-1} $AgNO_3$，i=10mA，Ag_2S 发生电极，离子选择膜电极为指示电极，Br^-、I^-、SCN^-、CN^-、NO_2^- 有干扰	非极化电极的电位分析法，$i=0$
	水溶液	>1μg	Hg^+	0.2mol · L^{-1} KNO_3，水-甲醇电解质，pH=2～3，Hg 发生电极，Hg/$HgCl_2$ 指示电极，Br^-、I^-、$C_2O_4^{2-}$ 有干扰	非极化电极的电位分析法，$i=0$，安培滴定法
ClO^-	工业的 $Ca(ClO)_2$	微量	I_2	过剩的 As^{3+} 标准溶液，pH>5	双安培滴定法
ClO_3^-，ClO_4^-	电解(溶)液	>2×10^{-3} mol · L^{-1}	Ti^{3+} Fe^{2+}	0.08mol · L^{-1} KSCN + 2mol · L^{-1} HCl 或 NaCl－0.1mol · L^{-1} Ti^{4+}，pH<7，Hg 发生电极 含有 Fe^{3+} 的乙酸缓冲液	安培分析法，$i=0$，非极化电极的电位分析法 双安培滴定法，安培滴定法
K^+	溶液	>1mmol	Ag^+	过剩的四硼酸盐(Ⅰ)，40%丙酮+42.5g $NaNO_3$，Ag 发生电极	双安培滴定法，非极化电极的电位分析法，$i=0$

续表

被测定的组分	分析对象	可测定的量或范围	滴定剂	实验条件，干扰离子	确定滴定终点的方法
Ti^{3+}	合金、溶液	>0.5mg	Cr^{2+}、Tl^{3+}	(2～3)mol・L^{-1} HBr+0.1mol・L^{-1} $CrBr_3$，含有Tl^{+}，2mol・L^{-1} H_2SO_4，Hg指示电极	安培滴定法
Ti^{4+}	合金溶液	>0.39×10^{-3} g・L^{-1}	Fe^{3+}、Ti^{3+}	Ti^{4+} → Ti^{3+}，1.5mol・L^{-1} H_2SO_4+0.37mol・L^{-1} HCl 或 0.74mol・L^{-1} $H_2C_2O_4$+0.12mol・L^{-1}摩尔盐(六水合硫酸亚铁铵)，过剩的$Ce(SO_4)_2$+0.25mol・L^{-1} $Ti(SO_4)_2$	双安培滴定法，应用指示剂的视测法，双安培滴定法
V^{2+}	模型溶液，人工的混合物	>0.02μg・L^{-1}	Fe^{3+}	0.1mol・L^{-1} Fe^{2+}+H_2SO_4，pH>1，Hg发生电极，Hg指示电极	双安培滴定法
V^{4+}，V^{5+}	三组分系统Mn-Ce-V，合金的，钢的	(25～0.034) mg・g^{-1}	Fe^{2+}	0.03mol・L^{-1} EDTA，Fe^{3+}+2mol・L^{-1} H_2SO_4，含有Fe^{3+}的12mol・L^{-1} H_3PO_4，pH=4～5，NO_3^-有干扰	双安培滴定法，安培滴定法，极化电极的电位分析法
		(4～10)×10^{-6} mol・L^{-1}	Mo^{5+}	4.5mol・L^{-1} H_2SO_4+0.1mol・$L^{-1}$$(NH_4)_2MoO_4$，$i$=(0.05～10)mA・$cm^{-2}$	安培滴定法，非极化电极的电位分析法，i=0，双安培滴定法
	合金的掺和料，工具钢，合金、铬矿石的	微量的	Sn^{2+} Fe^{2+}	1mol・L^{-1} H_2SO_4 或 HCl，i=(0.1～30)mA・cm^{-2}，Sn发生电极，(1.0～7.0)mol・L^{-1} H_3PO_4，HCl，H_2SO_4，H_3PO_4+KOH，pH=2～3，Fe发生电极，i=(8～100)mA・cm^{-2}	非极化电极的电位分析法，i=0，双安培滴定法
V^{4+}	黄铜、青铜、钢	(0.04～0.08)mg	Cr^{6+} Sn^{2+}	HCl、H_2SO_4、H_3PO_4溶液，Sn、Cr发生电极，i=(5～10)mA・cm^{-2}	安培滴定法
	金属锌	微量的	Cu^{+}	1mol・L^{-1} HCl、Cu发生电极	安培滴定法，极化电极的电位分析法
Cr^{3+}	重铬酸盐的碱液Cr^{6+}的化合物	>20μg・g^{-1}	$[Fe(CN)_6]^3$	0.1mol・$L^{-1}$$K_4[Fe(CN)_6]$，pH>7，$Mg^{2+}$干扰	双安培滴定法
$Cr_2O_7^{2-}$	合金的掺和料二元混合物	微量的	Sn^{2+} Cu^{+}	1mol・L^{-1} H_2SO_4，HCl或H_3PO_4，i=(0.1～30.0)mA・cm^{-2}，Cu、Sn发生电极	非极化电极的电位分析法，i=0，双安培滴定法
Cr^{6+}	模型溶液，铬的化合物，一级的标准$K_2Cr_2O_7$，铝，钢，合金的	≥0.015μg	Fe^{2+}	0.1mol・L^{-1} $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$+2mol・L^{-1} H_2SO_4，pH<7，i=3.2mA・cm^{-2}，(1.0～7.0)mol・L^{-1} H_3PO_4，i=8～100mA・cm^{-2}，Fe发生电极，H_3PO_4+KOH，pH=2～3，Fe发生电极	安培滴定法，双安培滴定法，应用指示剂的视测法
	模型溶液	0.03×10^{-3} g・L^{-1}	Ti^{3+}	6mol・L^{-1} H_2SO_4+0.5mol・L^{-1} $Ti(SO_4)_2$	应用指示剂的视测法
	模型溶液，黄铜、阿姆克铁(一种工业纯铁)，钢	>0.005×10^{-3} g・L^{-1}	V^{3+} Vo^{2+}	(0.05～3)mol・L^{-1} H_2SO_4，1mol・L^{-1} H_3PO_4，钒发生电极	非极化电极的电位分析法，i=0，双安培滴定法

续表

被测定的组分	分析对象	可测定的量或范围	滴定剂	实验条件,干扰离子	确定滴定终点的方法
Cr^{6+}	模型溶液	$>1\times10^{-4}mol\cdot L^{-1}$	Pb^{2+}	$(0.2\sim0.5)mol\cdot L^{-1}$ K_2SO_4,$0.5mol\cdot L^{-1}$ KNO_3,$i=(15\sim40)mA\cdot cm^{-2}$,Pb发生电极	安培滴定法
			Mn^{3+}	$0.5mol\cdot L^{-1}$ $MnSO_4$ + $1mol\cdot L^{-1}H_2SO_4$,$0.5mol\cdot L^{-1}$ $MnSO_4$ + $1mol\cdot L^{-1}$ H_2SO_4 + $(0.1\sim0.5)mol\cdot L^{-1}$ KF, $0.1mol\cdot L^{-1}$ $Mn(ClO_4)_2+H_2O+H_2SO_4+H_3PO_4$	极化电极的电位分析法
			OH^-		
Mn^{2+}	黄铜、钢、青铜	$>0.04\mu g$	Cr^{6+}	$0.2mol\cdot L^{-1}$ H_3PO_4,HCl或H_2SO_4,$i=(5\sim100)mA\cdot cm^{-2}$,铬发生电极	极化电极的电位分析法,安培滴定法
	锰盐、合青钢、锰铁合金的	mg 级	Fe^{2+}	$1mol\cdot L^{-1}$ $Fe_2(SO_4)_3$	极化电极的电位分析法,双安培滴定法
Mn^{3+},MnO_4^-	铁	$\geqslant1\mu g$		$AgNO_3$ 溶液,$i=(0.1\sim0.3)mA$,70℃	非极化电极的电位分析法,$i=0$
	铁素体	$w=0.05\%\sim30\%$	Fe^{2+}	$(1\sim7.0)mol\cdot L^{-1}$ H_3PO_4,$i=(8\sim100)mA\cdot cm^{-2}$,Fe发生电极,$12mol\cdot L^{-1}$ H_3PO_4,Cr 发生电极	非极化电极的电位分析法,$i=0$
	钢	$w\geqslant0.5\%$	Cr^{3+}		非极化电极的电位分析法,$i=0$
	模型溶液,钢,合金,铬矿石	$>0.005g\cdot L^{-1}$	V^{3+} Vo^{2+}	$(0.05\sim3)mol\cdot L^{-1}$ H_2SO_4 + $1mol\cdot L^{-1}$ H_3PO_4,钒发生电极,$1mol\cdot L^{-1}$ HCl 或 H_3PO_4	非极化电极的电位分析法,双安培滴定法
			Fe^{2+} Mo^{5+}	pH=2~3,Fe 发生电极,$4mol\cdot L^{-1}$ H_2SO_4 + $0.1mol\cdot L^{-1}(NH_4)_2MoO_4$,$i=0.05mA\cdot cm^{-2}$ NO_3^- 有干扰	
			Cu^+	Cu^+ 发生电极,H_3PO_4 + KOH	
Fe^{2+}	电镀浴的	mg 级	Mn^{3+} Br_2	190ml H_2SO_4 + $120g\cdot L^{-1}$ $MnSO_4$,$0.1mol\cdot L^{-1}$ KBr + $2.5\times10^{-2}mol\cdot L^{-1}$ $CuSO_4$,pH3.5	非极化电极的电位分析法
	模型溶液	$>5\times10^{-4}mol\cdot L^{-1}$	OH^- MnO_4^-	$Fe^{2+}\rightarrow Fe(OH)_2$,$0.5mol\cdot L^{-1}$ Na_2SO_4 玻璃指示电极	非极化电极的电位分析法
	U-Fe 混合物 含镁四架晶格子的氧化铁	$\geqslant5\mu g$	Ce^{4+}	$0.01mol\cdot L^{-1}$ H_2SO_4 + $0.03mol\cdot L^{-1}$ $Ce_2(SO_4)_3$	非极化电极的电位分析法
	盐的溶液	$\geqslant0.5\mu g$	Br_2	$0.1mol\cdot L^{-1}$ KBr	双安培滴定法
	模型溶液,人工混合物	mg 级	$Cr_2O_7^{2-}$	$2.0mol\cdot L^{-1}$ H_2SO_4 或 $1.0mol\cdot L^{-1}$ HCl,$i=(0.3\sim150)mA\cdot cm^{-2}$铬发生电极	非极化电极的电位分析法,安培滴定法
Fe^{3+}	模型溶液,人工混合物,黄铜、钢	$\geqslant0.5mg$	Ti^{3+}	$Fe^{3+}\rightarrow Fe^{2+}$,过剩的$Ce(SO_4)_2$,$SCN^-$ 有干扰,Cu发生电极,汞齐化的铜发生电极	双安培滴定法
			Cu^+	$1mol\cdot L^{-1}$ HCl 或 H_3PO_4、Cu 发生电极	双安培滴定法,安培滴定法,非极化电极的电位分析法
			Mn^{3+}	$0.2mol\cdot L^{-1}$ $MnSO_4$ + $3mol\cdot L^{-1}$ H_2SO_4	应用指示剂的视测法

续表

被测定的组分	分析对象	可测定的量或范围	滴定剂	实验条件，干扰离子	确定滴定终点的方法
Fe^{3+}	亚铁盐的	mg 级	Cu^{+}	$0.1mol \cdot L^{-1}$ HCl, $0.36mol \cdot L^{-1}$ H_2SO_4 + $0.01mol \cdot L^{-1}$ $CuSO_4$	非极化电极的电位分析法，$i=0$
	模型溶液人工混合物	mg 级	V^{4+}	$(1\sim7)$ $mol \cdot L^{-1}$ NaOH, 钒发生电极	非极化电极的电位分析法，$i=0$
			Cr^{3+}	—	—
			MnO_4^-	$6mol \cdot L^{-1}$ H_2SO_4 + $MnSO_4$	应用指示剂的视测法
$Fe(CN)_6^{3-}$	模型溶液	(1～3)mmol	Mo^{5+}	$4mol \cdot L^{-1}$ H_2SO_4+0.1 $mol \cdot L^{-1}$ $(NH_4)_2MoO_4$, $i=0.5mA \cdot cm^{-2}$ ClO_4^-, PO_4^{3-}, NO_3^- 有干扰	安培滴定法，双安培滴定法
	微量杂质、合金掺合物、硬铅	微量	Sn^{2+}	$1mol \cdot L^{-1}$ H_2SO_4 或 HCl, $i=(0.1\sim30.0)mA \cdot cm^{-2}$ Sn 发生电极	非极化电极的电位分析法，$i=0$，双安培滴定法
Co^{2+}	合成的样品	$(2\times10^{-2}\sim8\times10^{-3})$mmol	La^{3+}	EDTA（过剩）+H_3BO_3, LaB_6 发生电极	应用指示剂视测法
Ni^{2+}	半导体化合物、合金、陨石	≥1ng	EDTA	EDTA Hg 溶液，汞齐化了的 Ag 发生电极	非极化电极的电位分析法，$i=0$
	合成的样品	$(2\times10^{-2}\sim8\times10^{-3})$mmol	La^{3+}	EDTA（过剩）+H_3BO_3, LaB_6 发生电极	应用指示剂的视测法
	模型溶液	(0.70～8.8) mg	OH^-	$(0.1\sim0.5)$ $mol \cdot L^{-1}$ Na_2SO_4，玻璃指示电极	非极化电极的电位分析法，$i=0$
Cu^{2+}	模型溶液有机物质的	(6～100)μg	I_2	$0.1mol \cdot L^{-1}KI$+$0.5mol \cdot L^{-1}$ NH_4SCN − $0.1mol \cdot L^{-1}H_2SO_4$+$I_2$（过剩）	双安培滴定法
		>1mg	OH^-	$3\times10^{-4}mol \cdot L^{-1}K_2SO_4$, Hg 发生电极	应用指示剂的视测法
		微量	I^-	(Li, K) NO_3 熔融的，430K, $i=(1\sim25)$ $mA \cdot cm^{-2}$，覆盖以 AgI 的 Pt 发生电极和指示电极	非极化电极的电位分析法，$i=0$，双安培滴定法
	合金的掺合物、硬铅	微量	Sn^{2+}	$1mol \cdot L^{-1}$ H_2SO_4 或 HCl, $i=(0.1\sim30)$ $mA \cdot cm^{-2}$Sn 发生电极	非极化电极的电位分析法，$i=0$，双安培滴定法
Zn^{2+}	半导体的化合物、合金、Zn^{2+}盐的溶液	>1ng	$Fe(CN)_6^{4}$	7×10^{-3} $mol \cdot L^{-1}$ $K_3[Fe(CN)_6]$, pH=1.5～2.0	极化电极的电位分析法，双安培滴定法
				$0.1mol \cdot L^{-1}$ $Na_4[Fe(CN)_6]$ + $0.1mol \cdot L^{-1}$ $HClO_4$, pH≈1.0, $0.1mol \cdot L^{-1}$ KCl，玻璃态碳电极，$Ag/Ag[Fe(CN)_6]$指示电极	安培滴定法
	合成的样品	$(2\times10^{-2}\sim8\times10^{-3})$mmol	La^{3+}	EDTA（过剩）+H_3BO_3, LaB_6 发生电极	应用指示剂的视测法
	半导体化合物、合金	(0.27～0.062) μg 于 (3～4) μl 中	EDTA	乙酸盐缓冲液中的 Hg 氨羧络合剂，pH=5～6，汞齐化了的 Ag 发生电极	安培滴定法，双安培滴定法
	模型溶液	$(10^{-4}\sim10^{-3})$ $mol \cdot L^{-1}$	OH^-	$Zn^{2+} \rightarrow Zn(OH)_2$ 按照 H_3O^+ 的间接测定	应用指示剂的视测法
Ge^{2+}	模型溶液	微量的	I_2	$0.1mol \cdot L^{-1}KI$+$5mol \cdot L^{-1}H_3PO_4$, pH1	非极化电极的电位分析法，$i=0$，安培滴定法

续表

被测定的组分	分析对象	可测定的量或范围	滴定剂	实验条件，干扰离子	确定滴定终点的方法
As^{3+}	模型溶液有色金属	$>0.2mg\cdot L^{-1}$	Br_2	$1mol\cdot L^{-1}KBr+3mol\cdot L^{-1}H_2SO_4$ 玻璃态碳发生电极	非极化电极的电位分析法，$i=0$，双安培滴定法
	亚砷酸酐（三氧化二砷）单晶	主要的组分	I_2	$0.1mol\cdot L^{-1}KI$ 于磷酸盐缓冲液中，pH7，$i=(1.5\sim3.0)mA\cdot cm^{-2}$	双安培滴定法
		$(4.7\sim9.5)\mu g$	$Cr_2O_7^{2-}$	2.5%KI 于乙酸盐缓冲液中 $+Ca^{2+}$（催化剂）pH6，Cr 发生电极，$i=(3\sim100)mA\cdot cm^{-2}$	双安培滴定法，安培滴定法
Se^{4+}	模型溶液	$>0.4\times10^{-3}g\cdot L^{-1}$	I^-	$4\times10^{-3}mol\cdot L^{-1}I_2+6mol\cdot L^{-1}HCl$，$i=(0.5\sim5.0)mA\cdot cm^{-2}$，石墨发生电极	双安培滴定法，安培滴定法，非极化电极电位分析法，$i=0$，极化电极电位分析法
Se^{4+} Te^{4+}	模型溶液	$>0.4\times10^{-3}g\cdot L^{-1}$	BrO^-	$0.1mol\cdot L^{-1}NaHCO_3+1mol\cdot L^{-1}KBr$，pH6.3，70℃ $i=(0.5\sim5.0)mA\cdot cm^{-2}$	非极化电极的电位分析法，$i=0$
	半导体化合物，生产 Pb 的残渣中	$>3\times10^{-3}g\cdot L^{-1}$	Fe^{2+}	$0.5mol\cdot L^{-1}H_2SO_4$，$2mol\cdot L^{-1}H_2SO_4$+铁铵钒+过剩的 $KMnO_4$，$(0.5\sim5.0)mA\cdot cm^{-2}$	非极化电极的电位分析法，$i=0$，双安培分析法
			Ti^{3+}	$1.0mol\cdot L^{-1}Ti(SO_4)_2$ 在 $6mol\cdot L^{-1}H_2SO_4$ 中，$i=(0.5\sim5.0)mA\cdot cm^{-2}$ (20～70)℃，Ag，W，C 发生电极	非极化电极的电位分析法，$i=0$，双安培分析法
		$>0.8\times10^{-3}g\cdot L^{-1}$(Se) $>1.3\times10^{-3}g\cdot L^{-1}$(Te)	Sn^{2+}	$0.8mol\cdot L^{-1}SnCl_4$ 在 $6mol\cdot L^{-1}HCl$ 中，$i=1.5mA\cdot cm^{-2}$	安培滴定法，比色法
Te^{4+}，Te^{6+}	模型溶液	$>1.5\times10^{-3}g\cdot L^{-1}$	Ti^{3+}	$0.6mol\cdot L^{-1}TiOSO_4$ 在 $(4\sim6)mol\cdot L^{-1}H_2SO_4$ 中 $i=(0.5\sim5.0)mA\cdot cm^{-2}$	非极化电极电位分析法，$i=0$
Br^-	盐的溶液	$(5\sim100)\times10^{-3}g\cdot L^{-1}$	Ag^+	$1.3mol\cdot L^{-1}$ 的 NH_3 及 $0.1mol\cdot L^{-1}$ 的 NaOH，Ag 发生电极，Ag 指示电极，Cl^- 有干扰	双安培滴定法
			Hg^+	$0.2mol\cdot L^{-1}KNO_3$，pH=2～3，Hg 发生电极，$Hg/HgCl_2$ 指示电极，Cl^- 有干扰	非极化电极的电位分析法，$i=0$
Rb^+	溶液的	$>1mg\cdot mol^{-1}$	Ag^+	过剩的四苯硼酸盐（I），40%丙酮 + 42.5gNaNO$_3$，Ag 发生电极	双安培滴定法，非极化电极的电位分析法，$i=0$
Mo^{3+}	模型溶液	$>0.02g\cdot L^{-1}$	Fe^{3+}	$0.1mol\cdot L^{-1}FeSO_4+H_2SO_4$，pH1.1 Hg 发生电极，Hg 指示电极	双安培滴定法
Mo^{6+}	模型溶液，合金	微量	Ti^{3+}	$0.6mol\cdot L^{-1}TiOSO_4$ 于 $8mol\cdot L^{-1}H_2SO_4$ 中，$i=(1\sim5)mA$，Hg 发生电极，W，Pt 指示电极，Cl^- 干扰	非极化电极的电位分析法，安培滴定法，$i=0$，双安培滴定法，比色法，极化电极的电位分析法
Mo^{6+}	模型溶液，合金	微量	Fe^{2+}	$0.1mol\cdot L^{-1}Fe_2(SO_4)_3+11mol\cdot L^{-1}H_3PO_4+2mol\cdot L^{-1}H_2SO_4$，$i$ 数 $mA\cdot cm^{-2}$	安培滴定法，双安培滴定法

续表

被测定的组分	分析对象	可测定的量或范围	滴定剂	实验条件，干扰离子	确定滴定终点的方法
Mo^{6+}	γ-MoO_3 相（物）			-Pt/γ-MoO_3/O_2/O_2（气）Pt^+	
	合金掺和物	微量	Sn^{2+}	1mol · L^{-1} H_2SO_4 或 HCl，i=(0.1～12.0)mA · cm^{-2}，Sn 发生电极	非极化电极的电位分析法，双安培滴定法
MoO_4^{2-}	溶液的	1μg	Hg^+	0.2mol · $L^{-1}KNO_3$ 于水-甲醇介质中，pH=2～3，Hg 发生电极，Hg/$HgCl_2$ 指示电极，Br^-、I^-、CrO_4^{2-}、Cl^- 干扰	非极化电极的电位分析法，双安培滴定法
Ru^{4+}			Ti^{3+}	0.2mol · $L^{-1}TiCl_4$+(4～6)mol · L^{-1}HCl 或 H_2SO_4，W 或 C 发生电极	极化电极的电位分析法，安培滴定法
Ir^{4+}	模型溶液，合成的混合物	≥10^{-5}mol · L^{-1}	Cu^+	≥0.02mol · $L^{-1}CuSO_4$+4mol · L^{-1}HCl	极化电极的电位分析法，双安培滴定法，比色法
Ir^{4+}、Ru^{4+}	$(NH_4)_2[IrCl_6]$、$(NH_4)_2[RuOHCl_5]$、$Na_2[RuCl_6]$的溶液	μg 级	Sn^{2+}	(0.16～1.6)mol · L^{-1} $SnCl_4$，(20～50)℃，i=1mA · cm^{-2}，W 发生电极	非极化电极的电位分析法，i=0，双安培滴定法
		≥1×10^{-6} mol · L^{-1}	Ti^{3+}	0.1mol · L^{-1} $TiCl_4$ 于 0.1mol · L^{-1}HCl 或 H_2SO_4 中，i=1mA · cm^{-2}，W 发生电极，C 发生电极	非极化电极的电位分析法，i=0，双安培滴定法
Ag^+	模型溶液，金属膜	>12×10^{-3} g · L^{-1}	Cr^{2+}	1mol · $L^{-1}H_2SO_4$，Cr 发生电极	双安培滴定法
Ag^+	模型溶液	≥10^{-4}mol · L^{-1}	SCN^-，S^{2-}，I^-	0.1mol · L^{-1} $NaNO_3$，pH=1～9，i=125mA · cm^{-2}，(Li，K)NO_3 熔体，430K，i=10mA，Ag_2S、AgSCN 发生电极，Ag、Pt/AgI 指示电极	非极化电极的电位分析法，i=0，双安培滴定法
Cd^{2+}	模型溶液	微量的	Cu^+	雷臬克盐，1mol · L^{-1} HCl，Cu 发生电极，Al、Sn、Zn 有干扰	双安培滴定法，比色法
		2.795mg	OH^-	(0.05～0.25)mol · L^{-1} Na_2SO_4	非极化电极的电位分析法，i=0
In^{3+}	合金、半导体化合物	>1×10^{-3}μg	$Fe(CN)_6^{4-}$	(7～10^{-3})mol · $L^{-1}K_3Fe(CN)_6$，pH=1.5～2.0，i=(4～7)mA	应用指示剂的视测法
Sn^{2+}	模型溶液	≥1g · L^{-1}	Hg^{2+}	1g 酒石酸+1ml H_2SO_4+在 10ml H_2O 中的 1ml 苯酚磺酸，Hg 发生电极，Ag 指示电极	非极化电极的电位分析法，i=0
		mg 级	$Cr_2O_7^{2-}$	2mol · L^{-1} H_2SO_4 或 1.0mol · L^{-1} HCl，i=(0.3～150)mA · cm^{-2}，Cr 发生电极	
	单晶，Pb-Sn 合金	w=5%～96%	I_2+Fe^{3+}	按 0.018mol · L^{-1} 的 H_2SO_4，$Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$ 及 KI，pH1.1	双安培滴定法
I^-、IO_3^-	盐的溶液	微量的	Ag^+，Hg^{2+}	0.2mol · L^{-1} KNO_3，pH=2～3，Hg 发生电极，Hg/$HgCl_2$指示电极	非极化电极的电位分析法，i=0，安培滴定法
		(4～10)mmol	Mo^{5+}	4.5mol · L^{-1} H_2SO_4 + 0.1mol · $L^{-1}(NH_4)_2MoO_4$，i=(0.05～10)mA · cm^{-2} NO_3^- 有干扰	双安培滴定法

续表

被测定的组分	分析对象	可测定的量或范围	滴定剂	实验条件，干扰离子	确定滴定终点的方法
Cs^+	溶液	>1mmol	Ag^+	过剩的四苯硼酸盐(I)，40%丙酮 + 42.5g$NaNO_3$，Ag发生电极	双安培滴定法
La^{3+}	模型溶液	(0.4～14.0)μg	F^-	0.3mol·L^{-1} KNO_3 于50%的乙醇中，i=15mA·cm^{-2}，LaF_3发生电极，离子选择膜电极为指示电极	非极化电极的电位分析法，i=0
Nd^{3+}	模型溶液	(1.2～170)μg	EDTA	Hg^{2+}氨羧络合剂，pH4.8，Hg发生电极，汞齐化了Pt的指示电极	非极化电极的电位分析法，i=0
Eu^{3+}	靶金属	(1～100)μg	Cr^{6+}	Eu^{3+}→Eu^{4+}，(0.1～2.0)mol·L^{-1}HCl，Cr发生电极	非极化电极的电位分析法，i=0
			Br_2	—	—
Yb^{2+}	—	—	W^{2+}	KCl+LiCl熔体	—
Ce^{3+}	模型溶液	(6～8)mmol	$Mo(CN)_8^{3-}$	4×10^{-3} mol·L^{-1} $Mo(CN)_8^{4-}$+0.2mol·L^{-1} K_2CO_3 + 1.5mol·L^{-1} $KHCO_3$(20～40)℃，Mn^{2+}、V^{4+}、U^{6+}有干扰	—
Ce^{4+}	模型溶液，复盐	>0.3μg	Fe^{2+} Ti^{3+}	0.5mol·L^{-1} $(NH_4)_2SO_4$·$Fe_2(SO_4)_3$+2mol·L^{-1} H_2SO_4+0.5mol·L^{-1} $Ti(SO_4)_2$	非极化电极的电位分析法，i=0，双安培滴定法
			Cu^+	1mol·L^{-1}HCl或H_3PO_4，Cu发生电极	非极化电极的电位分析法，i=0
		(1～2.5)mmol	Mo^{5+}	4mol·L^{-1} H_2SO_4 + 0.1mol·$L^{-1}$$(NH_4)_2MoO_4$，$i$=0.05mA·$cm^{-2}$ NO_3^-有干扰	双安培滴定法
		5×10^{-6}g·L^{-1}	VO^{2+}，V^{3+}	(0.05～3)mol·L^{-1} H_2SO_4+1mol·$L^{-1}$$H_3PO_4$，V发生电极	非极化电极的电位分析法，i=0
	钢	(0.04～0.08)mg	Cr^{6+}	HCl，H_2SO_4，H_3PO_4溶液，Cr发生电极	安培滴定法，非极化电极的电位分析法，i=0
Re^{7+}	模型溶液	(0.4～4.0)mg	Ti^{3+}	0.6mol·L^{-1} $TiSO_4$ + 8mol·L^{-1} H_2SO_4 + 0.3mol·$L^{-1}$$H_3PO_4$，85℃	非极化电极的电位分析法，i=0
Pt^{2+}，Pt^{4+}	模型溶液	微量的	Br_2 Sn^{2+}	Pt^{2+}→Pt^{4+}，4mol·L^{-1} NaBr，0.2mol·$L^{-1}$$SnCl_4$+0.3mol·$L^{-1}$HCl，$i$=(5～20)mA·$cm^{-2}$	—
	复盐	—	Cu^+	1mol·L^{-1} HCl或H_3PO_4，Cr发生电极	非极化电极的电位分析法，i=0，安培滴定法
Au^{3+}	人造混合物	微量的	Cu^+	1mol·L^{-1} HCl或H_3PO_4，Cu发生电极	非极化电极的电位分析法，i=0，安培滴定法
Hg^+	盐的溶液	≥5×10^{-5} mol·L^{-1}	I^-	0.1mol·L^{-1} KNO_3，0.1mol·L^{-1}或0.2mol·$L^{-1}$$HClO_4$，Ag/AgI发生电极	非极化电极的电位分析法，i=0，双安培滴定法

续表

被测定的组分	分析对象	可测定的量或范围	滴定剂	实验条件，干扰离子	确定滴定终点的方法
Hg^{2+}	含有 Hg^{2+} 的无机化合物	$(0.1\sim0.5)\mu g$	I_2	$K_4Fe(CN)_6+KI$，Ag^+ 有干扰	非极化电极的电位分析法，$i=0$，安培滴定法
Tl^+	模型溶液	μg 级	$Mo(CN)_8^3$	4×10^{-3} mol·L^{-1} $Mo(CN)_8^{4-}$ + 0.4mol·L^{-1} Na_2CO_3 + 0.8mol·L^{-1} $KHCO_3$	非极化电极的电位分析法，$i=0$
Pb^{2+}	溶液、金属薄膜的	$\geqslant1\times10^{-4}$ mol·L^{-1}	S^{2-}	50%丙酮，Ag_2S 发生电极，Ag 指示电极	非极化电极的电位分析法，双安培滴定法，$i=0$，
Th^{4+}	盐的溶液	μg 级～mg 级	EDTA	(0.016～0.006) mol·$L^{-1}Hg^{2+}$ 氨羧络合剂，Hg 发生电极	非极化电极的电位分析法，$i=0$
U^{3+}，U^{4+}	U-Fe 的混合物盐的溶液	≤5mg	Ce^{4+}	0.005mol·$L^{-1}H_2SO_4$ + 0.03mol·$L^{-1}Ce_2(SO_4)_3$	非极化电极的电位分析法，$i=0$
			Fe^{2+}	4.0mol·L^{-1} H_3PO_4 + 4mol·$L^{-1}H_2SO_4$ + 5mol·$L^{-1}Fe^{3+}$ + $K_2Cr_2O_7$（标准溶液）	安培滴定法
U^{6+}	盐的溶液	≥1g·L^{-1}	U^{3+}	0.1mol·L^{-1} HCl + 0.04mol·L^{-1} UCl_4，i = 2mA·cm^{-2}，Hg 发生电极	非极化电极的电位分析法，$i=0$
U^{6+}	U^{6+} 化合物盐的溶液	微量	Ce^{4+}	$U^{6+}\rightarrow U^{4+}$ 0.5g 对氨基苯磺酸于 2mol·L^{-1} H_2SO_4 中 + 3mol·L^{-1} HNO_3 − Fe^{3+} + $Ce_2(SO_4)_3$	非极化电极的电位分析法，$i=0$
	Th 氧化物的	(0.8～5.0)mg	Cr^{2+}	0.1mol·L^{-1} $[CrBr_2(H_2O)_4]Br$ 于(1～3)mol·L^{-1}HBr 或 $HClO_4$ 中，汞齐化了的 Pt 或 W 的发生电极，Hg 指示电极	非极化电极的电位分析法，$i=0$
Np^{4+}	模型溶液	微量	Fe^{2+}	4mol·L^{-1} H_3PO_4 + 4mol·$L^{-1}H_2SO_4$ + 5mol·$L^{-1}Fe^{3+}$	安培滴定法
Pu^{4+}	模型溶液	微量	Fe^{2+} Ce^{4+}	4.5mol·L^{-1} H_2SO_4 + 0.5mol·L^{-1} H_3PO_4 + 5mol·$L^{-1}Fe^{3+}$	安培滴定法

二、控制电位次级库仑分析法

表 3-4 列出了一些物质的控制电位次级库仑分析法，表中被测组分按元素的原子序数顺序编排。

表 3-4 物质的控制电位次级库仑分析法[1]

被测定的组分	分析对象	可测定的量或范围	滴定剂	实验条件	确定滴定终点的方法
H_2O	天然对象	$(5\times10^{-4}\sim5)$mg	I_2	费歇尔试剂，由外部的电源调压器在控制电位条件下发生滴定剂	
$N_2H_4\cdot H_2SO_4$		$\geqslant6\times10^{-3}$g·L^{-1}	Br_2	0.1mol·L^{-1}HCl + (0.01～1) mol·L^{-1}KBr，C 发生电极，铂辅助电极置于用 $KMnO_4$ 饱和了的 8mol·$L^{-1}H_2SO_4$ 中，由原电池在控制电位条件下发生滴定剂	电位分析法，双安培滴定法

续表

被测定的组分	分析对象	可测定的量或范围	滴定剂	实验条件	确定滴定终点的方法
PO_4^{3-}	盐的溶液	≥0.162mg	Pb^{2+}	(0.1～0.2) mol·L^{-1} CH_3COONa，铅汞齐发生电极，镀铂的铂辅助电极，由原电池在控制电位条件下发生滴定剂，E=1.07V	安培滴定法
	盐的溶液	(1.66×10^{-4}～1.33×10^{-3}) mol·L^{-1}	Bi^{3+}	NaCl 饱和的溶液，Hg 指示电极，Bi 发生电极，由外电源调压器在控制电位条件下发生滴定剂，E=0.050V	安培滴定法
S^{2-}	亚硫酸盐废碱液	mg 级	Pb^{2+}	(0.1～2)mol·L^{-1}NaAc，铅汞齐发生电极，镀铂的铂辅助电极，由原电池在控制电位条件下发生滴定剂，E=1.07V	安培滴定法
S^{2-}	盐的溶液	(0.01～0.2)mg·L^{-1}	Ag^+	0.1mol·L^{-1}NaOH，Ag 发生电极，由外电源调压器在控制电位条件下发生滴定剂，E=−0.360V	电位分析法
$S_2O_3^{2-}$，SO_3^{2-}	盐的溶液	≥6mg·L^{-1}	I_2	0.1mol·L^{-1}HCl+(0.01～1) mol·L^{-1}KI，C 发生电极，铂辅助电极，浸入饱和以 $KMnO_4$ 的 8mol·$L^{-1}$$H_2SO_4$ 中，由原电池在控制电位条件下发生滴定剂	电位分析法，双安培滴定法
SO_4^{2-}	亚硫酸盐废碱液	≥0.480mg	Pb^{2+}	(0.1～2) mol·L^{-1}NaAc，铅汞齐发生电极，镀铂的铂辅助电极，由原电池在控制电位条件下发生滴定剂，E=1.07V	安培滴定法
SO_2	蒸煮酸，亚硫酸盐废碱液	≥4mg·L^{-1}	I_2	0.01mol·L^{-1}HCl+(0.01～1) mol·L^{-1}KI，C 发生电极，铂辅助电极，浸入饱和以 $KMnO_4$ 的 8mol·$L^{-1}$$H_2SO_4$ 溶液中，由原电池在控制电位条件下发生滴定剂	电位分析法，双安培滴定法
Ca^{2+}	天然物质	微量	二乙烯三氨基五乙酸	Hg^{2+}和二乙烯三氨基五乙酸的络合物，pH10，汞齐化了的 Pt 发生电极，由外电源调压器在控制电位条件下发生滴定剂，E=−0.05V	电位分析法
$CaSO_4$	蒸煮酸，亚硫酸盐废碱液	≥2.4mg·L^{-1}	I_2	0.01mol·L^{-1}HCl+(0.01～1) mol·L^{-1}KI，C 发生电极，铂辅助电极，浸入饱和以$KMnO_4$的8mol·$L^{-1}$$H_2SO_4$ 溶液中，由原电池在控制电位条件下发生滴定剂	电位分析法，双安培滴定法
V^{5+}	盐的溶液	≥0.017g·L^{-1}	Sn^{2+}	4mol·L^{-1}HCl，锡汞齐发生电极，铂辅助电极，浸入饱和的 KCl 溶液及 0.5mol·L^{-1} HNO_3 溶液中，由原电池在控制电位条件下发生滴定剂	电位分析法
		微量的	Cu^+	(4～6) mol·L^{-1}HCl，Cu 发生电极，由外电源调压器在控制电位条件下发生滴定剂，E=−0.05V	电位分析法
$Cr_2O_7^{2-}$	盐的溶液	≥0.017g·L^{-1}	Sn^{2+}	4mol·L^{-1}HCl，锡汞齐发生电极，铂辅助电极，浸入饱和的 KCl 溶液及 0.5mol·$L^{-1}$$HNO_3$ 溶液中，由原电池在控制电位条件下发生滴定剂	电位分析法
	青铜	微量的	Cu^+	(4～6) mol·L^{-1}HCl，Cu 发生电极，由外部电源调压器在控制条件下发生滴定剂，E=−0.05V	—
MnO_4^-	高岭土、石膏	≥0.01g·L^{-1}	Sn^{2+}	(0.01～4) mol·$L^{-1}$$H_2SO_4$，锡汞齐发生电极，由原电池在控制电位条件下发生滴定剂	电位分析法，安培滴定法

续表

被测定的组分	分析对象	可测定的量或范围	滴定剂	实验条件	确定滴定终点的方法
MnO_4^-	黄铜	微量的	Cu^+	(4～6) mol·L^{-1}HCl，Cu 发生电极，由外电源调压器在控制电位条件下发生滴定剂，E=−0.05V	电位分析法
Fe^{3-}	高岭土、石膏	≥0.01g·L^{-1}	Sn^{2+}	(0.01～4) mol·$L^{-1}H_2SO_4$，锡汞齐发生电极，由原电池在控制电位条件下发生滴定剂	电位分析法，安培滴定法
Fe^{3+}，Fe^{2+}	炉渣	微量的		由原电池在控制电位条件下发生滴定剂	--
$Fe(CN)_6^{3-}$	盐的溶液	≥0.017g·L^{-1}	Sn^{2+}	4mol·L^{-1}HCl，锡汞齐发生电极，铂辅助电极，浸入饱和的 KCl 溶液及 0.5mol·$L^{-1}HNO_3$ 溶液中，由原电池在控制条件下发生滴定剂	电位分析法
Co^{2+}	金属镍、钢	3mg	$Fe(CN)_6^{3-}$	0.5mol·L^{-1} $K_4[Fe(CN)_6]$，pH=9.5～11.5，含(80～100)倍过剩的甘油，由外电源调压器在控制电位条件下发生滴定剂，E=−0.3V	电位分析法
Cu^{2+}	模型溶液	(13.5～54.5)μmol		0.01mol·L^{-1}NaOH和0.1mol·L^{-1} NH_3·H_2O+0.1mol·L^{-1} NaOH，由外电源调压器在控制电位条件下发生滴定剂，E=−0.90V	安培滴定法
	天然对象	微量的	二乙烯三氨基五乙酸	Hg^{2+}与二乙烯三氨基五乙酸的络合物，pH≈10，汞齐化了的 Pt 发生电极，由外电源调压器在控制电位条件下发生滴定剂，E=−0.05V 或在 pH≈5.0 时 E=0.015V	电位分析法
Zn^{2+}	天然对象	微量的	二乙烯三氨基五乙酸	Hg^{2+}与二乙烯二氨基五乙酸的络合物，pH≈10，汞齐化了的 Pt 发生电极，由外部电源调压器在控制电位条件下发生滴定剂，E=−0.05V	电位分析法
MoO_4^{2-}	盐的溶液	微量的	Cu^+	(4～6)mol·L^{-1}HCl，铜发生电极，由外电源调压器在控制电位条件下发生滴定剂，E=0.05V	电位分析法
	盐的溶液	≥0.398mg	Pb^{2+}	(0.1～2)mol·L^{-1}NaAc，铅汞齐发生电极，镀铂的铂辅助电极，由原电池在控制电位条件下发生滴定剂，E=1.07V	安培滴定法
Pt^{2+} Pt^{4+}	模型溶液	0.2～7.7	Br_2 Sn^{2+}	4mol·L^{-1} NaBr+0.02mol·$L^{-1}SnCl_4$+0.3mol·L^{-1}HCl，由外电源调压器在控制电位条件下发生滴定剂，E=(0.14～0.5)V	电位分析法
U^{6+}	盐的溶液	(15～60)mg	U^{3+}	U^{6+}→U^{4+}，0.2mol·L^{-1}HCl，0.03mol·L^{-1}HCl+0.3mol·L^{-1} KCl，Hg 发生电极，由外电源调压器在控制电位条件下发生滴定剂，E=0.68V	安培滴定法，电位分析法
		(2～20)mg	—	U^{6+}→U^{4+}，1mol·$L^{-1}H_2SO_4$，Hg 发生电极，由外部电源调压器在控制电位条件下发生滴定剂，E=0.20V，Hg^{2+}有干扰	电位分析法
Am^{2+}	盐的溶液，标准溶液	(7～60)mg	—	0.1mol·$L^{-1}LiClO_4$+0.05mol·$L^{-1}Na_2CO_3$，SnO_2 发生电极，活化了的锑(导电的玻璃)发生电极，由外电源调压器在控制电位条件下发生滴定剂，E=0.30V，Pu、Np、Fe、F 及射解作用的产物有干扰	电位分析法

第三节　控制电流库仑滴定法

表 3-5 是无机物的库仑滴定方法，测定物质按元素符号的英文字母顺序编排。本表列举的测定方法所用试样量的最合适范围在 (0.01～1.0) mg，所有的强还原剂体系都应在惰性气体气氛中进行。

有关确定终点所采用的技术，其符号的意义如下。

A_{320}　分光光度法，下标指的是波长（单位为 nm），在此波长测量吸光度。

$E_{Pt\text{-}ref}$　电位滴定法，下标注明所用电极，ref 指参比电极，除了对通用记号 SCE（饱和甘汞电极）和 NCE（当量甘汞电极，即 KCl 溶液为 1mol·L^{-1}的甘汞电极）外，给出了参比电极的组成。按通常习惯滴定至规定电位值。用预滴定至终点电位的方法消除空白滴定。

$E_{Pt\ ref}$ (+0.50V)　零点-电流电位滴定法，终点电位标在括号内，外加在电极之间给定的电位差导致电流流经指示电路，当滴定溶液达到终点电位时，则指示电流为零，零电流通常是滴定的参考点，也可以某一小的指示电流值为滴定终点的参考点。通常，在加样品之前先预滴定溶液到参考点，必要时，为了预滴定可先加入少量试样。

$i_{Pt\text{-}Pt}$ (0.2V)　安培滴定法，所用电极标记在下标中，施加的电位标在括号内。

表 3-5　无机物的控制电流库仑滴定法

被测物质	库仑滴定剂	电解液组成	发生电极	指示终点方法	测定范围及误差	文献
Ag	$HSCH_2$-CH_2OH	0.2mol·L^{-1} Hg^{2+}-mol·L^{-1} TEG，0.05mol·L^{-1} HAC，0.05mol·L^{-1} NaAc，0.1mol·L^{-1} $NaClO_4$ pH4.6	Hg	Au 汞齐-Hg·Hg_2SO_4 电极，电位法	测(1.02～2.16) mg，误差±4μg	1
	Cl Br^-	在隔膜容器中加入 0.5mol·L^{-1} $NaClO_4$，NaCl，NaBr，电解出 Cl^-，Br^- 进入滴定池	Pt	Ag-SCE 电极，电位法	测 (0.5～1)×10^{-4}mg	2
	CN^-	0.25mol·L^{-1} $KAg(CN)_2$，0.01mol·L^{-1} NaOH，0.1mol·L^{-1} Na_2SO_4	Pt	Ag-Ag 电极电流法	测 (5.4～120) mg，误差±0.18%	3
	$CuCl_2^-$	KCl-EDTA 或 $NaClO_4$-NH_3[6]	Cu	电位法、电流法	—	4
	Fe(Ⅱ)	MeCN+DMF　LiCl+$NaClO_4$[7]	Fe	—	μg 级	5
Al	OH^-	饱和 Na_2SO_4，59%EtOH，0.0048mol·L^{-1} 8-羟基喹啉	Pt	玻璃电极 pH 计	测 (5.6～560) μg，误差±(1～4) μg	6
	Br_2	0.2mol·L^{-1} KBr 0.05mol·L^{-1} H_2SO_4	Pt	Pt-Pt 电极电流法	测定 mg 级及 μg 级的 Al	7
As	Cl_2	0.5mol·L^{-1} H_2SO_4，0.2mol·L^{-1} NaCl	Pt	Pt-Pt 电极电流法	测(300～800)μg 误差±1.3μg	8
	Br_2	20ml0.5mol·L^{-1} KBr 和 0.05 mol·L^{-1} H_2SO_4，加 50mlH_2O	Pt	双铂电极电流法，外加电压 200mV	测(0.1～10)mg 误差±0.17%	9
	Br_2	5ml 1mol·L^{-1} H_2SO_4，5ml 2mol·L^{-1} NaBr，加 H_2O 及试料，总体积 50ml	Pt	双铂电极电流法，外加电压 200mV	测 (35～960)μg 误差±1.2μg	10
	Br_2	10ml 2mol·L^{-1} KBr，10ml 2mol·L^{-1} H_2SO_4，加 H_2O 及试料，总体积 100ml	Pt	Pt-SCE 电极，电位法	测(0.1～5)mg，误差±1%	11
	Br_2	5ml 0.5mol·L^{-1} H_2SO_4，5ml 1mol·L^{-1} KBr，加 H_2O 及试料，总体积 50ml	Pt	双铂电极电流法，外加电压 300mV	测 (0.05～1) mg，误差±1.6%	12

续表

被测物质	库仑滴定剂	电解液组成	发生电极	指示终点方法	测定范围及误差	文献
As	Br_2	1.5mol·$L^{-1}H_2SO_4$,0.1mol·L^{-1}KBr	Pt	双铂电极电流法，外加电压400mV	测$(4\times10^{-5}\sim2\times10^{-4})$mol·$L^{-1}$	13
	Br_2	0.1mol·L^{-1}KBr,1.5mol·$L^{-1}H_2SO_4$	Pt	Pt-SCE电极,电位法	测(0.005～0.1)mol·L^{-1}	14
	Br_2	1mol·L^{-1}HCl,0.5gKBr,总体积35ml	Pt	Pt-SCE恒电流电位法外加(0.3～1.4)μA	测(0.049～9.7)mg误差±0.7%	15
	I_2	1mol·L^{-1}KI	Pt	淀粉指示终点	测(1.1～2.3)mmol误差±0.5%	16
	Br_2	KBr溶液	玻碳电极	示差电解电位法	测(3～15)μg误差±2%	17
	I_2	0.1mol·L^{-1}KI,磷酸盐缓冲溶液,pH8.0	Pt	双铂电极电流法，外加电压150mV	测(69～1250)μg误差±0.26%	18
	I_2	KI-淀粉溶液总体积30μl	Pt	Pt-SCE电位法或淀粉指示终点	测(0.15～7.5)μg误差±6%	19
	I_2	0.5mol·L^{-1}KI,磷酸盐缓冲溶液,pH7	Pt	分光光度法	测定(0.2～1)mmol	20
	I_2	5ml 0.3mol·L^{-1}KI,10ml 0.5mol·$L^{-1}NaHCO_3$	Pt	分光光度法	测定(0.45～175)μg	21
	I_2	25mlKI-I_2溶液,5ml$NaHCO_3$缓冲溶液,5ml试液总体积50ml	Pt-Rh	电位法指示终点	测(75～93)μg误差±0.22μg	22
	BrO	1mol·L^{-1}NaBr,缓冲溶液,pH=8～9	Pt	紫外分光光度法	研究电生BrO^-的条件	23
	I_2	KI,$(NH_4)_2SO_4$,Na_2HPO_4及淀粉溶液	Pt	淀粉指示终点	测定误差小于2%	24
	I_2	5gNaI,1g酒石酸钠,总体积50ml,pH7	Pt	Pt-SCE电极,电流法加电压150mV	测440μg误差±0.3%	25
	Cl_2	(1～2)mol·L^{-1}HCl	Pt	Pt-SCE电位法	测(0.88～1)mmol,误差±0.1%	26
	Br_2	0.2mol·L^{-1}KBr 1.0mol·$L^{-1}H_2SO_4$	Pt	Pt-SCE电位法	测(0.8～0.93)mmol,误差±0.07%	26
	I_2	0.3mol·L^{-1}KI,0.1mol·$L^{-1}H_3BO_3$,0.5mol·$L^{-1}Na_2SO_4$	Pt	Pt-SCE电位法	测(0.8～93)mmol,误差±0.06%	26
	Cl_2	1mol·L^{-1}NaCl 0.05mol·L^{-1}HCl	Pt	Pt-SCE电极,电流法外加电压200mV	测(10～100)μmol,误差±1%	27
	Ce^{4+}	1mol·$L^{-1}H_2SO_4$,饱和$Ce_2(SO_4)_3$,(1～2)滴0.01mol·$L^{-1}OsO_4$的0.05mol·$L^{-1}H_2SO_4$溶液	Pt	分光光度法	测(58～930)μg误差<4μg	28
As_2O_3(溶于NaOH中)	I_2	高纯Ag阳极(先浸于浓HCl,淋洗,10%氨水洗,真空炉干燥1h),0.5mol·$L^{-1}Na_3PO_4$,0.5mol·$L^{-1}K_3PO_4$,0.1mol·L^{-1}KI,pH=6.5～7.5	—	i_{Pt-Pt}	Ag阳极与恒电流滴定系统的阴极串联,用以测量被测物质的物质的量(mol)	29
As	MnO_4^-	(3～4)mol·$L^{-1}H_2SO_4$,(0.025～0.45)mol·$L^{-1}MnSO_4$加2滴0.002mol·$L^{-1}KIO_3$	Pt	菲罗啉指示终点	测(2.6～5.2)mg,误差±1%	30

续表

被测物质	库仑滴定剂	电解液组成	发生电极	指示终点方法	测定范围及误差	文献
As	Ag^{2+}	(4～6) mol·L^{-1} HNO_3, 0.1mol·$L^{-1}$$AgNO_3$, 温度$<5$℃	Pt 或 Au	电位法或电流法	测(1～7.8)mg，误差±0.2%	31
Au	$CuCl^{-}$	0.04mol·$L^{-1}$$CuSO_4$(1～2) mol·$L^{-1}$HCl	Au 或 Pt	Au-SCE 电极，电位法	测(1～113)mg，误差±0.3%	32
	Sn^{2+}	(3～4)mol·L^{-1}NaBr, 0.3 mol·L^{-1}HCl, 0.2mol·$L^{-1}$$SnCl_4$	Au	电位法或电流法	测(1～22.6) mg，误差±0.07mg	33
	$HSCH_2$-COOH	0.1mol·L^{-1} 巯基乙酸汞 NaAc, HAc, pH5	Hg	电位法或电流法	测 2mg 误差$<$0.01mg	34
	$HSCH_2$-CH_2OH	Hg^{2+}-MTEG (0.2mol·L^{-1}), 0.1mol·$L^{-1}$$NaClO_4$, 0.05mol·$L^{-1}$HAc, 0.05mol·$L^{-1}$NaAc, pH4.6	Hg	电位法指示终点	测(0.2～2) mg 误差±0.6%	1
	CN^{-}	0.25 mol·$L^{-1}$$KAg(CN)_2$0.01 mol·$L^{-1}$NaOH 0.01mol·$L^{-1}$ Na_2SO_4	Pt	电位法或电流法	测(4～30) mg 误差$<$1.2%	3
	$CuCl_2^{-}$ 或 $CuCl_3^{2-}$ 或 $AuCl_4^{-}$	(0.25～3) mol·L^{-1}HCl-0.04mol·$L^{-1}$$CuSO_4\cdot 5H_2O$[6]	Pt 或 Au	电位法	—	35
	Fe^{2+}	Fe(Ⅱ)-H_3PO_4 络合物体系[6]	Pt 或 Au	电位法，极化电位法	—	35
	Cu^{-}	(1～2)mol·L^{-1}HCl-0.04mol·$L^{-1}$$CuSO_4\cdot 5H_2O$[8]	Pt	—	—	36
B	OH^{-}	0.2mol·L^{-1}NaBr 或0.2mol·$L^{-1}$$Na_2SO_4$	Pt	玻璃电极 pH 计	测(10～54) μg 误差±6%	37
	OH^{-}	0.2mol·L^{-1}NaBr	Pt	分光光度法	测(1～50)μg 误差±3%	38
	OH^{-}	0.2mol·L^{-1}NaBr	Pt	玻璃电极 pH 计	测(10～100) μg 误差$<$3μg	39
	OH^{-}	试料溶液用 HCl，NaOH 调至 pH7，加入饱和甘露醇 25ml	Pt	玻璃电极 pH 计	测(0.1～1)mg，误差±5%	40
	OH^{-}	0.2mol·L^{-1}NaBr	Pt	电位法		41
	OH^{-}	甘露醇溶液	Pt	电位法	测 μg 量	42
	OH^{-}	甘露醇溶液	Pt	电位法	测定 (0.5～60) μg	43
	OH	1ml 饱和 $NaNO_3$ 溶液，5ml 甲醇，10ml H_2O	Pt	电位法	测定 (0.5～1) mg	44
	OH^{-}	KCl (7.4%) 甘露醇 (10%)	Pt	电位法	测(10～50)mg，误差±0.3%	45
	OH^{-}	见原文献	Pt	玻璃电极 pH 计	常量测定	46
	I_2	0.03mol·L^{-1}KI，0.5mol·$L^{-1}$$NaHCO_3$	Pt	电流法	测(0.15～1) μg	47
	I_2	0.1mol·L^{-1}KI，0.01mol·$L^{-1}$$NaHCO_3$	Pt	电位法		2
Ba	EDTA	Hg-EDTA 溶液 pH10.5	Hg	电位法	测定误差 0.5%～1%	48
	SO_4^{2-}	硫氰酸盐溶液 pH=1～5	Pt		见原文献	49
Be	Br_2	NaBr 溶液	Pt	电流法	测 μg 量误差±4%	50
	Br_2	0.1mol·L^{-1}KBr	Pt	电流法		51

续表

被测物质	库仑滴定剂	电解液组成	发生电极	指示终点方法	测定范围及误差	文献
C	OH^-	$BaCl_2$,乙醇及H_2O_2溶液	Pt	Pt-SCE电位法	测(0.04～0.2)mg误差±(3～20)μg	52
	OH^-	$BaCl_2$,乙醇及H_2O_2溶液	Pt	电位法	测(0.04～0.17)mg误差<6μg	53
	OH^-	50g$BaCl_2\cdot 2H_2O$,10ml乙醇,稀至1L,取160ml,加0.05ml H_2O_2(35%),5mlNa_2CO_3(0.5g/L)及2滴琼胶	Pt	Pt-NCE电极,电位法	测定钢铁中的碳	54
	OH^-	10g$BaCl_2\cdot 2H_2O$,5ml乙醇,稀至1L取140ml,加5mlNa_2CO_3(0.5g·L^{-1})	Pt	玻璃电极pH计	测(20～200)μg,误差±(1～5)μg	41
	OH^-	10g$BaCl_2\cdot 2H_2O$,5ml乙醇,稀至1L取300ml	Pt-Ir	玻璃电极pH计	测(0.1～0.5)mg	55
	H^+	以CO_2形式用$Ba(OH)_2$溶液吸收,电生H^+进行滴定	Pt	Pt-SCE电位法	测定误差小于4μg	56
	H^+	0.1mol·$L^{-1}$$Na_2SO_4$	Pt	玻璃电极pH计	测(6～50)μmol,误差±1%	57
	OH^-	$Ba(OH)_2$加酚酞溶液	Pt	酚酞指示终点	测0.04%～1% CO_2	58
(0.5～10)μg的C	OH^-	使其转变成CO_2后,吸收于含碳脱水酶的溶液,以加速CO_2溶剂化,并库仑滴定生成的H_2CO_3	—	—	标准偏差为0.05%	59
硅酸盐岩石,矿石及无机物中C的测定	OH^-	试样在1000℃氧气流中燃烧产生CO_2,吸收于已知pH值的$Ba(OH)_2$溶液,形成不溶性$BaCO_3$,降低了吸收溶液的pH,然后测量为使溶液回复至起始pH值所需的库仑产生OH^-的浓度来测定C	—	用pH计指示终点	1库仑⇔1.76μgOH ⇔6.23μg的C,硅酸盐岩石中C的测定时间为(2～3)min对样品含有>20%的C测定则需(4～6)min	60
火成岩,变形岩,水成岩中总C	OH^-	试样磨至颗粒大小<0.125mm,在(1200～1250)℃的氧气流中加热,然后使CO_2吸收于20%$Ba(ClO_4)_2$(pH10.1)中,然后库仑滴定得总碳	—	用pH计指示终点	本法应用于岩石中C含量从10^{-5}到20%的质量标准偏差在0.0002%～0.05%的C	61
非碳酸盐C		试样以浓HCl处理后在(150～200)℃蒸发破坏后如上法测定非碳酸盐C	—		每次C的测定为(3～5)min	
碳酸盐C		总碳－非碳酸盐C＝碳酸盐C	—			
钢中的C(0.2g～2g)的试样,含C 2%至更低含量	$2H^+$	钢在过量氧中燃烧使其中C转变成CO_2,从而吸收于5%$Ba(ClO_4)_2$和加0.033mol·L^{-1} NaOH至一定pH溶液中 阴极室吸收:$Ba^{2+}+CO_2+H_2O \rightarrow BaCO_3+2H^+$(沉淀) 电解滴定:$2H^++2e^- \rightarrow H_2$(气体) 阳极室,电解:$H_2O \rightarrow 2H^++\frac{1}{2}O_2$(气体)$+2e^-$ 化学中和反应:$2H^++BaCO_3 \rightarrow Ba^{2+}+CO_2+H_2O$	—	电解进行至恢复为原来的pH值即为终点	1个碳原子⇔$2e^-$ 12.010g碳原子⇔2F(法拉第)=2×96495库仑试样0.2g中4mg的C相当于2%及64276库仑	62

续表

被测物质	库仑滴定剂	电解液组成	发生电极	指示终点方法	测定范围及误差	文献
钢中的C	含有3%的氨基乙醇的异丙醇	钢样在1200℃高温燃烧后，使C以CO_2放出，为氨基乙醇所吸收异丙醇100%电还原并滴定形成的酸；支持电解质为$(C_2H_5)_4NBr$异丙醇溶液滴定池阳极为Pt片，浸于0.1%百里酚酞+乙醇胺+吡啶溶液中，阴极Pt丝浸于支持电解质，阳阴极用烧结多孔玻璃分开；$i=50mA$	—	用适宜的吸收度分光光度计读数扦出终点	滴定前用$MnO_2Mg(ClO_4)_2$除去钢燃烧产生的S和N的化合物 $w_C/\%=\frac{12.011}{96486}\times\frac{i\times t}{m\times 10}$	63
铜表面上的C及C化合物	OH^-	铜表面溶于HNO_3，含有C及C化合物的残渣在高温下燃烧而放出CO_2，然后库仑测定	—	—	本法用于测定(10～600)μg的C误差为±(2%～20%)适用在铜管质量控制	64
Ca	EDTA	0.05mol·L^{-1}Cd-EDTA0.5mol·$L^{-1}NH_3$，pH10	Hg	Hg指示电极，电流法	测定误差0.2%～0.4%	65
	EDTA	NH_4NO_3-NH_3溶液(pH9.33)，用离子交换膜把EDTA溶液隔开	Pt	Pt-SCE电位法	电流效率85%	2
	Mn^{3+}	0.2mol·$L^{-1}MnSO_4$，0.1mol·L^{-1} $Fe_2(SO_4)_3$，3mol·L^{-1} H_2SO_4，30℃	Pt	Pt-Hg_2SO_4电位法	测定mg量Ca	67
	EDTA	Hg-EDTA溶液pH10.3	Hg	电位法		48
Cd	EDTA	20ml 0.1mol·L^{-1}Hg-EDTA 55mlNH_4NO_3-NH_3(0.1mol·L^{-1}) pH8.5	Hg	Hg-SCE电位法	测(2～10)mg误差<1%	66
	EDTA	0.05mol·L^{-1}Cd-EDTAHAc-NH_3，pH5	Hg	Hg指示电极，电流法	测定误差0.2%～0.4%	65
	EDTA	Hg-EDTA溶液pH5.5	Hg	电位法		48
Ce^{4+}	Fe^{2+}	0.3mol·$L^{-1}FeNH_4(SO_4)_2$及2mol·$L^{-1}H_2SO_4$溶液(15～30)ml，加2ml 9mol·$L^{-1}H_2SO_4$和1mlH_3PO_4	Pt	Pt-W电极，电位法	测(1.44～144)mg误差±1%	68
	Fe^{2+}	(0.2～0.5)mol·$L^{-1}H_2SO_4$ (0.01～0.2)mol·$L^{-1}H_3PO_4$ (0.0001～0.002)mol·$L^{-1}Fe^{3+}$	Pt	Pt-SCE电位法	测(0.0045～200)μmol·L^{-1}(1/4Ce^{4+})误差±1%	69
	Ti^{3+}	(6～8)mol·$L^{-1}H_2SO_4$(0.3～0.6)mol·$L^{-1}Ti_2(SO_4)_3$	Pt	电位法或电流法	测(1.46～58)mg误差<0.6%	70
	U^{4+}	0.1mol·$L^{-1}UO_2SO_4$0.25mol·$L^{-1}H_2SO_4$	Pt	Pt-SCE平衡电位法	测(0.14～2.3)mg	71
	Sn^{2+}	(3～4)mol·L^{-1}NaBr，0.2mol·L^{-1}HCl，0.2mol·$L^{-1}SnCl_4$ 0.008mol·L^{-1}KI	Pt	Pt-SCE电位法	测(0.8～2)×10^{-2}mmol误差±6%	72
	Mo^{5+}	4.5mol·$L^{-1}H_2SO_4$0.1mol·$L^{-1}(NH_4)_6Mo_7O_{24}$	Pt	Pt-SCE电位法	测mg量误差±0.2%	73
Ce^{3+}	Ag^{2+}	(4～6)mol·$L^{-1}HNO_3$，0.1mol·$L^{-1}AgNO_3$，温度<5℃	Pt或Au	电位法或电流法	测(6.5～12.3)mg误差<0.5%	31
	EDTA	Hg-EDTA溶液pH5.5	Hg	电位法		48
	Ag^{2+}	HNO_3	—	$i_{Pt-Pt}=0.075mA$ $E_{Pt-SCE}=+1.43V$	—	74
	$Mo(CN)_8^{3-}$	20ml(K_2CO_3+$KHCO_3$)为(0.4+1.5)的溶液中含有0.075g$K_4Mo(CN)_8$	Pt	平衡电位法	测(1～8)μmol·L^{-1}(1/3Ce^{3+})，误差±(1.4%～0.3%)	75

续表

被测物质	库仑滴定剂	电解液组成	发生电极	指示终点方法	测定范围及误差	文献
CN^-	Hg^{2+}	100ml 0.01mol·L^{-1}NaOH，加7.1gNa_2HPO_4，pH9.2	Hg	双铂电极电流法	测(0.032～2.6)mg 误差 0.2%～2.2%	76
	BrO^-	102.9gNaBr，510mg$Na_2B_4O_7$·$10H_2O$，配成1L，用$HClO_4$调至pH8.4	Pt	双铂电极电流法，240mV	测（0.498～9.98）μmol 误差 0.036%	77
	BrO^-	NaBr，硼酸溶液	Pt	电流法	测(94.8～2020)μg 误差 0.5%～1%	78
		960ml（1/15Na_2HPO_4mol·L^{-1}）40mlKH_2PO_4（1/15mol·L^{-1}）25gKBr，100gKCl	Pt	Pt-Pt 电流法，200mV	测(0.05～1114)μg 误差 1μg 以上<1%	79
Co	Br_2	KBr 和 NH_4Cl 溶液	Pt	死停终点法	测(0.15～1)mg	80
	EDTA	0.05 mol·L^{-1}Cd-EDTA-HAc-NH_3 溶液 pH5	Hg	Hg 指示电极，电流法	测定误差 0.2%～0.4%	54
	$Fe(CN)_6^{3+}$	1ml 9mol·L^{-1} H_2SO_4，0.2g $K_4Fe(CN)_6$1.2ml 乙二胺	Pt	Pt-Pt 电流法	测(0.3～3)mg 误差<1%	81
	$Mo(CN)_6^{3-}$	$K_4Mo(CN)_6$，NH_3-柠檬酸盐	Pt	电位法	测定误差±1%	82
CO_2	OH^-	0.04mol·$L^{-1}$$BaCl_2$，0.005mol·$L^{-1}$$H_2O_2$，0.5%$C_2H_5OH$	—	E_{Pt-NSC}	—	83
	OH^-	①气态 CO_2 吸收于 50ml 0.1 mol·L^{-1} 的 $Ba(ClO_4)_2$ 溶液(pH9.5)中 ②OH^-的电解产生直至 pH 达到 9.5±0.02 ③H^+电解产生直至 $BaCO_3$ 全溶(pH=3.5～4.0)和用惰性气流除去 CO_2 ④重新产生 OH^- 直至 pH 为 9.5，此溶液即可作第二次实验用	—	用 pH 计指示终点	> 0.01mg 的 CO_2 能用本法测定	
Cr(Ⅵ)	Fe^{2+}	10ml 浓 $H_2SO_4$1g$Fe_2(SO_4)_3$ 加 H_2O 至 200ml	Pt	Pt-SCE 电位法	测(0.17～1.7)mg 误差<1.5%	84
	Fe^{2+}	10ml 浓 $H_2SO_4$10mlH_3PO_4 利用钢样溶解之 Fe^{3+}为发生电解质	Pt	Pt-SCE 电位法	测(0.5～6.8)mg，误差<16%	85
	Fe^{2+}	(5～30)ml 4mol·$L^{-1}$$H_2SO_4$ 和 0.3mol·$L^{-1}$$FeNH_4(SO_4)_2$ 溶液，加 2ml 18NH_2SO_4	Pt	Pt-SCE 电位法	测(0.017～17)mg，误差±(5%～0.5%)	86
	Fe^{2+}	0.3mol·$L^{-1}$$FeNH_4(SO_4)_2$ 及 2mol·$L^{-1}$$H_2SO_4$ 溶液(15～30)ml，加 2ml 18NH_2SO_4 和 1mlH_3PO_4	Pt	Pt-SCE 电位法	试(0.17～8.6)mg，误差 2.3%～0.4%	68
	Fe^{2+}	(0.2～5)mol·L^{-1} H_2SO_4，(0.01～0.2)mol·L^{-1} H_3PO_4，(0.0001～0.002)mol·$L^{-1}$$Fe^{3+}$	Pt	Pt-SCE 电位法	测(0.005～200)μmol，误差±(12%～0.1%)	69
	Fe^{2+}	$FeNH_4(SO_4)_2$ 及 H_2SO_4 溶液	Pt	双铂电极电流法	测 1.7mg 误差±0.2%	87
	Fe^{2+}	$FeNH_4(SO_4)_2$，HCl 及少量 Cr^{3+}	Pt	Pt-Pt 恒电流电位法	测(4～236)μg，10μg 以上误差±0.9%	88
	Fe^{2+}	$FeNH_4(SO_4)_2$ 及 H_2SO_4 溶液	Pt	Pt-SCE 电流法，加电压 1.0V	测(0.15～1.5)mg，误差±(1%～0.3%)	89
	Fe^{2+}	0.2mol·$L^{-1}$$Fe^{3+}$，2mol·$L^{-1}$ H_2SO_4，1mol·$L^{-1}$$H_3PO_4$	Pt	Pt-Pt 恒电流电位法，加电流(0.2～1)μA	测 0.2μg 以下，误差(0.01～0.03)μg	90

续表

被测物质	库仑滴定剂	电解液组成	发生电极	指示终点方法	测定范围及误差	文献
Cr(Ⅵ)	Fe^{2+}	0.1 mol·L^{-1} $FeNH_4(SO_4)_2$, 2mol·$L^{-1}H_2SO_4$	Pt	Pt-SCE 电位法	测定(5×10^{-5}～2×10^{-4}) mol·L^{-1}	91
	Fe^{2+}	(5～30) ml 4mol·$L^{-1}H_2SO_4$ 和 0.3mol·$L^{-1}FeNH_4(SO_4)_2$ 的混合液，加 2ml 9mol·$L^{-1}H_2SO_4$	Pt	Pt-SCE 电位法	测(0.023～2) mg 误差±(3.2%～0.03%)	92
$K_2Cr_2O_7$	I_2	(15～20) ml 0.5mol·L^{-1} H_2SO_4+0.1mol·L^{-1} KI，反应 5min，加入 $Na_2S_2O_3$，取滴定适量的 $S_2O_3^{2-}$	Pt		测(92～1043) μgCr 误差≤1.30%	93
	Fe^{2+}	0.1mol·$L^{-1}Fe_2(SO_4)_3$10ml 和硫，磷酸混合液 10ml 加 30ml 水	Pt	双极化电极电流法	—	94
Cr(Ⅵ)	Cu^{+}	0.02mol·$L^{-1}CuSO_4$1.5mol·L^{-1}HCl	Pt	双铂电极电流法 200mV	测(0.018～1.78) mg 误差<2μg	95
	U^{4+}	0.2 mol·L^{-1}(1/2UO_2SO_4) 0.25 mol·$L^{-1}H_2SO_4$	Pt	电位法	测(17～260)μg，误差<3%	71
	I_2	5ml 1mol·L^{-1}HCl，5ml 1mol·L^{-1} KI，20ml H_2O 及一定量 $Na_2S_2O_3$ 溶液	Pt	Pt-Pt 电流法 135mV	测 158mg 误差±0.2μg	96
	Br_2 或 I_2	5ml 1mol·L^{-1}KI 或 KBr，5ml 0.8mol·$L^{-1}H_3PO_4$，40ml H_2O 及一定量的抗坏血酸	Pt	双铂电极电流法 190mV 或 250mV	测(0.017～1.7) mg 误差<3%	97
	Fe^{2+}	0.1mol·L^{-1} $FeNH_4(SO_4)_2$，0.5mol·$L^{-1}H_2SO_4$，1ml H_3PO_4，总体积 175ml	Pt	电位法	测(25～35)mg 误差±0.2%	98
	Fe^{2+}	0.3mol·$L^{-1}FeNH_4(SO_4)_2$ 和 2mol·$L^{-1}H_2SO_4$ 溶液(15～30) ml，加 2ml 9mol·$L^{-1}H_2SO_4$ 及 1ml H_3PO_4	Pt	Pt-W 电位法	测 0.625mmol 标准偏差 0.05%	99
Cr^{3+}	$Fe(CN)_6^{3-}$	(0.1～0.2) mol·L^{-1} $K_4Fe(CN)_6$5mol·L^{-1}NaOH	Pt	死停终点法	测(1～17)mg 误差±1%	100
Cr^{2+}	Fe^{3+}	x=41%KCl，x=59%LiCl 含有 Fe^{2+}和 Cr^{2+}的 450℃熔融盐	C	电位法或电流法	测(0.027～19) mg，误差<4%	101
Cu	金属 Cu	1.0mol·L^{-1}NI 及饱和 Cu_2I_2 溶液 60ml，加 1.1g 邻苯二甲酸氢钾	Pt	双铂电极电流法 150mV	测(0.16～3.3) mg，误差 0.6%	102
	$Fe(CN)_6^{4-}$	0.1 mol·$L^{-1}K_3Fe(CN)_6$ 0.005 mol·$L^{-1}H_2SO_4$ pH2	Pt	Pt-SCE 电位法	测(10～50)mg·L^{-1}，误差<3.5%	103
		20ml 0.1mol·L^{-1}Hg-EDTA，55ml 0.1mol·$L^{-1}NH_4NO_3$-NH_3 pH8.5	Hg	Hg-SCE 电位法	测(3.5～14) mg，误差<2%	66
	Sn^{2+}	0.2mol·$L^{-1}SnCl_4$，4mol·L^{-1} NaBr，0.2mol·L^{-1}HCl	Pt	电位法或电流法	测(1.5～33) mg，误差±0.3%	104
	Ti^{3+}	0.3mol·$L^{-1}TiCl_4$7mol·L^{-1} HCl	Pt 或 Hg	电流法 150mV	测(0.6～12.7) mg，误差±5%	105
	I_2	0.5mol·L^{-1}KI，苯二酸缓冲溶液(0.009mol·L^{-1}苯二酸钾，0.025mol·L^{-1}苯二酸氢钾)	Pt-Rh	电位法	测(20～239)μg，误差<0.5%	106
	$HSCH_2$-CH_2OH	0.2mol·L^{-1} Hg^{2+}-MTEG，0.1mol·$L^{-1}NaClO_4$，0.05mol·L^{-1} HAc0.05mol·L^{-1} NaAc，pH4.6	Hg	电位法	测 614μg 误差<6μg	1

续表

被测物质	库仑滴定剂	电解液组成	发生电极	指示终点方法	测定范围及误差	文献
Cu	$HSCH_2$-COOH	0.1mol·L^{-1} 巯基乙酸汞，NaAc,HAc pH5	Hg	电位法或电流法	测(0.87～2.8) mg 误差<1%	34
	EDTA	Hg-EDTA 溶液 pH10.5	Hg	电位法		48
	Cr^{2+}	0.1mol·L^{-1} 1/3$Cr_2(SO_4)_3$ 0.1mol·L^{-1}KCl	Hg	电位法	测定(0.8～2.8) mg	107
Fe^{2+}	Ce^{4+}	饱和 $Ce_2(SO_4)_3$ 溶液 20ml，加 5ml9mol·$L^{-1}H_2SO_4$	Pt	Pt-SCE 电位法	测(5.4～55) mg，误差±0.2%	108
	Ce^{4+}	0.1mol·L^{-1} 1/3$Ce_2(SO_4)_3$，(1～1.5) mol·$L^{-1}H_2SO_4$	Pt-Ir	Pt-Hg_2SO_4 电极，电流法	测(0.15～550) μg，100μg 以上误差<0.5μg	109
	Ce^{4+}	饱和 $Ce_2(SO_4)_3$，2mol·L^{-1} H_2SO_4	Pt	Pt-Pt 恒电流电位法	测定 5μg 以下的 Fe	90
	Ce^{4+}	饱和 $Ce_2(SO_4)_3$，1mol·L^{-1} H_2SO_4	Pt	分光光度法 400nm	测(50～60) μg，误差 1%～2%	81
	Ce^{4+}	饱和 $Ce_2(SO_4)_3$，0.5mol·L^{-1} H_2SO_4	Pt-Ir	Pt-$PbSO_4$·Pb 汞齐电极电位法	测(0.01～0.12) mmol误差<0.8%	110
	MnO_4^-	(0.45～0.025) mol·L^{-1} $MnSO_4$,(1.5～2)mol·$L^{-1}H_2SO_4$	Pt	亚铁灵指示终点	测(1.7～3.4) mg，误差±1%	30
	MnO_4^-	(0.225～0.0125) mol·L^{-1} $MnSO_4$,(1.5～2)mol·$L^{-1}H_2SO_4$	Pt	亚铁灵指示终点	As^{3+} 共存测定 Fe^{2+}	24
	MnO_4^-	25ml(2～5)mol·$L^{-1}H_2SO_4$ 溶液中加入 0.4g$MnSO_4$	Pt	Pt-Hg_2I_2·Hg 电极，电位法	测(6～56) μg，误差±3μg	111
	MnO_4^-	2.5ml 3.5mol·$L^{-1}H_2SO_4$ 和 0.5mol·$L^{-1}MnSO_4$ 混合液稀至 100ml	Pt	电位法	测定(5～50) μg	112
	Mn^{3+}	0.15mol·$L^{-1}MnSO_4$ (1.5～3) mol·$L^{-1}H_2SO_4$	Pt	Pt-Hg_2SO_4·Hg 电极，电位法	测(0.5～1)mg，误差±4μg	113
	$Cr_2O_7^{2-}$	(25～30) ml 0.5 mol·L^{-1} H_2SO_4，0.5ml H_3PO_4	Cr	Pt-W 电极，电位法	测定(0.1～10) mg	114
	V^{5+}	50ml 0.05mol·L^{-1} $VOSO_4$，3ml 0.05mol·$L^{-1}NH_4Fe(SO_4)_2$ 和 1mol·$L^{-1}H_2SO_4$ 溶液，总体积 60ml	Pt	Pt-Hg_2SO_4·Hg 电极，电位法	测(0.19～2.6) mg，误差<2.5%	115
	Br_2	0.1mol·L^{-1}KBr，0.2mol·L^{-1}NaOH，1mol·L^{-1}HAc	Pt	Pt-SCE 电位法	测(0.01～0.1) mmol，误差±1%	116
	Br_2	0.1mol·L^{-1}KBr，0.1mol·L^{-1}NaOH，1mol·L^{-1}HAc	Pt	Pt-SCE 电位法	测(4×10^{-5}～4×10^{-4})mol·L^{-1}	117
	Cl_2	5mol·L^{-1}HCl	Pt	电位法	测 10μg 以下 Fe	118
	Mn^{3+}	H_2SO_4	—	$E_{Pt\text{-}Hg\cdot Hg_2SO_4}$，0.3mol·$L^{-1}$ H_2SO_4，(+0.4～+0.5)V 亚铁邻菲罗啉	—	119
	Cl_2	(2～3)mol·L^{-1}HCl0.05mol·$L^{-1}Cu^{2+}$	Pt	电位法或电流法	测 0.6mg 误差<5μg	120
Fe^{3+}	Sn^{2+}	(3～4)mol·L^{-1}NaBr,0.2mol·L^{-1} HCl，0.2mol·L^{-1} $SnCl_4$，0.008mol·L^{-1}KI	Pt 或 Au	电位法或电流法	测(0.56～5.6) mg 误差±0.6%	121
	Sn^{2+}	1mol·L^{-1}HCl，4mol·L^{-1} NH_4Cl 饱和 $SnCl_4$ 溶液	Hg	Pt-SCE 电位法	测(1～5) mg 误差<2.6%	122

续表

被测物质	库仑滴定剂	电解液组成	发生电极	指示终点方法	测定范围及误差	文献
Fe^{3+}	Ti^{3+}	$TiCl_4$ 溶液	Au	Pt-SCE 电位法	测(56～110)mg 误差±0.45%	123
	Ti^{3+}	(3～4)mol·$L^{-1}H_2SO_4$(0.3～0.6)mol·$L^{-1}Ti(SO_4)_2$	Pt	电位法或电流法	测(2.3～22.8)mg,误差<0.7%	70
	Ti^{3+}	2mol·$L^{-1}H_2SO_4$0.4mol·L^{-1} $TiCl_4$ 75℃	Pt	亚甲蓝指示终点	测(3～167)mg,误差±0.08mg	124
	Ti^{3+}	4mol·L^{-1} H_2SO_4,0.5g$TiCl_4$ 75℃	Pt	亚甲蓝指示终点	测定(3～167)mg	125
	Ti^{3+}	70ml 12mol·L^{-1}HCl,10ml $TiCl_4$ 加 40ml H_2O	Ti 或 Pt	分光光度法 76nm	测(4.4～5.7)mg,误差<0.08mg	126
	U^{5+}	(0.02～0.1)mol·$L^{-1}UOCl_2$ 20ml,总体积 100ml,pH=2.5～4.5	Pt	电位法或电流法	测(0.0056～28)mg	127
	Fe^{2+}-EDTA	(0.05～0.1)mol·L^{-1} Fe^{3+}-EDTA-NaAc pH2.5	Pt	Pt-AgCl·Ag 电位法	测(0.28～17.5)mg,误差<3%	128
	Ti^{3+}	(4～10)mol·$L^{-1}H_2SO_4$ $\varphi \geqslant$ 10%甘油	玻碳	—	—	129
	Fe^{2+}-EDTA	0.05mol·L^{-1} Fe^{3+}-EDTA 1mol·L^{-1} H_2SO_4,-NaAc pH=3～4	Pt	Pt-SCE 电位法	测定误差±0.2%	65
	I_2	5ml 1mol·L^{-1}HCl,5ml 1mol·L^{-1} KI,10ml 试液,20mlH_2O 加 $Na_2S_2O_3$ 标准溶液	Pt	双铂电极电流法	测(0.058～5.8)mg 误差<1%	96
	Ti^{3+}	0.4mol·L^{-1} $TiCl_4$,7.5mol·$L^{-1}H_2SO_4$	Pt	电位法或电流法	测定误差±0.4%	130
$Fe(CN)_6^{4-}$	Mn^{3+}	4mol·$L^{-1}H_2SO_4$,0.135mol·$L^{-1}MnSO_4$	Pt	Pt-SCE 电位法	测(4～32)mg,误差<0.9%	131
	Ce^{4+}	1mol·L^{-1} H_2SO_4 饱和 $Ce_2(SO_4)_3$溶液	Pt-Ir	电流法	测(0.72～26.2)mg 误差±0.4%	132
$Fe(CN)_6^{3-}$	$HSCH_2$-COOH	0.1mol·L^{-1} 巯基乙酸汞 CH_3COONa,CH_3COOH,pH5	Hg	电位法或电流法	测(0.27～1.09)mg,误差±0.8%	34
	$HSCH_2$-CH_2OH	0.2mol·L^{-1} Hg^{2+}-MTEG,0.1mol·$L^{-1}NaClO_4$,0.05mol·L^{-1} HAc,0.05mol·L^{-1} NaAc,pH4.6	Hg	电位法	测(0.27～1.09)mg,误差<1%	1
	Ag^+	0.1mol·$L^{-1}KNO_3$	Ag	电位法	测(4.5～8.6)mg	133
合金中的 Ge	Sn^{2+}	Ge^{4+}以杂多酸(钼锗)的"黄色型"进行滴定	—	光度法检出	N_2 气氛中相对误差为±2%,10倍过量的硅酸根及50倍过量的砷酸盐和磷酸盐不干扰	134
	Br_2	(1.5～2)mol·L^{-1}HCl	—	E_{Pt-Pt}=0.2V		—
H^+	OH^-	1gKCl 溶于 100ml	Pt	化学指示剂	测(2.1～10)mmol	135
HCl	OH^-	(0.15～0.3)mol·L^{-1}NaBr,醌氢醌饱和溶液	Pt	电位法	测(30～150)μg,误差<4.3%	136
H^+	OH^-	0.04mol·L^{-1}KBr(0.2～0.7)mol·$L^{-1}Na_2SO_4$	Pt	电位法 pH 计	测(1.2～1.4)×10^{-4} mol/L 误差<0.5%	137

续表

被测物质	库仑滴定剂	电解液组成	发生电极	指示终点方法	测定范围及误差	文献
HCl	OH^-	KCl 溶液	Pt	化学指示剂	测(20～50)mg，误差±0.2%	138
雨水中的或任何稀酸(10^{-4}～10^{-6})mol·L^{-1}中的非挥发性酸度	OH^-	于测试溶液加入固体 KBr，使溴化物浓度达到 0.02mol·L^{-1}，OH^-在 Pt 片阴极上产生，$H_2O+e \rightarrow \frac{1}{2}H_2+OH^-$，在 Ag-AgBr 阳极上形成了 AgBr，$Ag+Br^- \rightarrow AgBr+e$	—	$E_{玻璃\text{-}SCE}$，电解电流(1～5)mA，发生时每隔(20～30)s读出电解池的电动势并应用 Gran 理论检出库仑滴定终点		139
H^+	OH^-	85%丙酮，15%H_2O 加$NaClO_4$	Pt	电流法100mV	测 1mmol 误差±1%	140
	OH^-	1mol·L^{-1}KCl 溶液	Pt	电位法 pH 计	标准偏差 0.003%	141
$HClO_4$	OH^-	0.1mol·$L^{-1}NaClO_4$	Pt	电位法 pH 计	测(0.24～19.4)×10^{-5}mol	2
HCl	OH^-	0.1mol·L^{-1}KCNS	Cu	—	—	142
	OH^-	30mlKCl(1%) 1μl 甲基红(0.1%)	Pt	甲基红指示终点	测(0.4～3.6)μg，误差±2.6%	19
	OH^-	1.0mol·$L^{-1}Na_2SO_4$	Pt	化学指示剂	测(1.2～2.4)mmol，误差±0.6%	16
	OH^-	1.0mol·$L^{-1}Na_2SO_4$	Pt	pH 计	测(0.24～2.4)mmol	144
H_2SO_4	OH^-	K_2SO_4(1%)	Pt	电位法 pH 计	测(0.25～2.5)mmol	143
HCl 及 H_2SO_4	OH^-	(2～3)g/L Na_2SO_4 $K_2SO_4$1+1，(2～3)ml/L H_2O_2(37%)	Pt	Pt-CH_2COOHg·Hg 电位法	测 mg 量 H_2SO_4，μg 量 HCl	53
H_2SO_4	OH^-	0.1mol·L^{-1}NaCl	Pt	pH 计	测定(0.015～0.1)mol·L^{-1}	14
	OH^-	0.1mol·L^{-1}NaCl	Pt	pH 计	测(0.3～5)×10^{-2}mol·L^{-1}误差<3%	145
H^+	OH^-	2%Na_2SO_4	Pt	pH 计	自动测定	146
	OH^-	0.1mol·L^{-1}NaCl	Pt	pH 计	测 0.1mmol 误差±0.14%	99
	$N_2H_5^+$	0.25mol·$L^{-1}Na(N_2H_5)SO_4$，1mol·L^{-1} $NaClO_4$，pH4.5，$E_{Pt\text{-}SCE}$，Pt 阳极稍正于 SCE	—	用 pH 对毫摩尔数作图求得	通 N_2 以除去 CO_2 及 O_2	147
	OH^-	1mol·$L^{-1}Na_2SO_4$ 或 $NaClO_4$	Pt	分光光度法	测(0.2～0.5)mmol 误差<5%	148
	OH^-	1mol·$L^{-1}Na_2SO_4$	Pt	比色法或化学指示剂	测 0.2mmol 误差<7%	148
	OH^-	0.5mol·$L^{-1}Na_2SO_4$	Pt	酚酞	测(0.12～0.28)mmol 误差±0.16%	20
	OH^-	1mol·$L^{-1}Na_2SO_4$(外部发生OH^-)	Pt	化学指示剂	测定 1.27mmol，误差<0.6%	16
	OH^-	0.1mol·$L^{-1}NaClO_4$，无水乙酸和乙酸的混合液(6+1)	Hg 或 Au 汞齐	电位法 pH	平均误差±0.2%	149
H_3PO_4	OH^-	1mol·$L^{-1}Na_2SO_4$ 或 $NaClO_4$	Pt	甲基红	测 0.2mmol 误差<5%	148

续表

被测物质	库仑滴定剂	电解液组成	发生电极	指示终点方法	测定范围及误差	文献
H_2O	K	0.132%KCl 液体 NH_3	Pt	电导法	测定 100μg 以下	150
H_2O_2	MnO_4^-	(0.54～0.067) mol·L^{-1} $MnSO_4$,(3～7)mol·$L^{-1}H_2SO_4$	Pt	化学指示剂	测(0.7～5.6) mg 误差<0.9%	151
	I_2	0.1 mol·L^{-1} NaAc, 0.1 mol·L^{-1} NaAc, 0.5 mol·L^{-1} KI,0.005 mol·$L^{-1}Na_2MoO_4$	Pt·Rh	电位法	测(3.6～36)μg,误差<0.13%	22
	Ce^{4+}	0.01 mol·$L^{-1}Ce_2(SO_4)_3$,0.5 mol·$L^{-1}H_2SO_4$	Pt	Pt-SCE 电位法	测(4～20)×10^{-2}mmol	152
F^-	H^+	0.1 mol·L^{-1}无水乙酸溶液及 $NaClO_4$	Hg 或 Au 汞齐	pH 计	测(8.9～88) μmol 误差<1.3%	153
	Th^{4+}	氯乙酸钠和茜素磺酸钠	隔膜电极	化学指示剂		154
	Al^{3+}	3mol·L^{-1}KCl,0.3mol·L^{-1}乙酸及 70%乙醇	Al	氟离子选择电极指示终点	测定 200μg 以上	155
	Al^{3+}	纯铝金属发生阳极,0.5mol·L^{-1}去氧乙酸溶液,阳极溶解电流 i=40.20mA	—	$E_{Be\text{-}SCE}$	2mg 氟的测定标准偏差为 2.3%	156、157
HF [(10^{-4}～10^{-5})mol·L^{-1}]	e(指电流)	滴定池充以 25ml 1mol·L^{-1} KCl,用纯 N_2 通过溶液 10min,(2～3)滴 0.05%间甲酚紫为指示剂,通过玻璃态碳电极的电流为 10.016mA,碳电极浸入溶液的面积为 1.48cm²,电流密度为 6.8 mA·cm^{-2}玻璃态碳阴极反应: $H^+ + e \rightarrow \frac{1}{2}H_2$ 或 $H_2O + e \rightarrow \frac{1}{2}H_2 + OH^-$ 银阳极反应: $Ag + Cl^- \rightarrow AgCl + e$ 先测空白值,然后加入 HF 样品通电流测定		空白终点:通电流至指示剂从黄变到紫,对(2～3)滴指示剂为几秒 样品终点:加入样品,通电流至指示剂再变色对 10^{-4}g 样品约为 1000s	10^{-5} mol·L^{-1} 试样由称量及时间测量引起误差为 1%	158
Cl^-	Ag^+	(0.25～1) mol·L^{-1} KNO_3, 25%～60%乙醇	Ag	化学指示剂	测(1.8～21)mg 误差<1%	159
	Ag^+	0.4mol·$L^{-1}NaNO_3$,0.05mol·$L^{-1}HClO_4$,80%乙醇	Ag	Ag-SCE 电位法	测(0.5～5)mg,误差±0.004mg	160
	Ag^+	$NaNO_3$·HNO_3,乙醇	Ag	Ag-SCE 电位法	测 mg 级量,误差±0.6%	161
	Ag^+	0.4mol·$L^{-1}NaNO_3$0.05mol·$L^{-1}HClO_4$	Ag	Ag-SCE 电位法	测(0.0025～0.01)mol·L^{-1}	162
	Ag^+	HNO_3,乙醇溶液	Ag	Ag-SCE 电位法	测(4～400)μg,误差±(5%～1%)	88
	Ag^+	0.4mol·L^{-1} $NaNO_3$, 0.05 mol·$L^{-1}HClO_4$,50%乙醇	Ag	Ag-SCE 电位法	测(0.18～3.6) mg 误差<1.6%	92
	Ag^+	0.2mol·$L^{-1}NaNO_3$,HNO_3	Ag	Ag-SCE 电位法	测大量 Cl 标准偏差 0.09%	163
	Ag^+	$NaNO_3$,HAc 及丙酮	Ag	Pt-Pt 电流法 250mV	测(1.2～6.2) mg,标准偏差<0.36%	164
	Ag^+	50%HAc	Pt 镀 Ag	Ag-SCE 电位法	测(0.1～0.23) mg,误差±0.28%	165

续表

被测物质	库仑滴定剂	电解液组成	发生电极	指示终点方法	测定范围及误差	文献
Br^-	Ag^+	(0.25～1)mol·L^{-1} KNO_3，25%～60%乙醇	Ag	化学指示剂	测(1.2～48)mg，误差±0.8%	159
	Ag^+	0.05mol·$L^{-1}$$HClO_4$	Ag	Ag-SCE电位法	测(0.5～6.3)mg，误差±0.004mg	160
	Ag^+	$NaNO_3$，HNO_3及乙醇的混合溶液	Ag	Ag-SCE电位法	测mg级误差±0.6%	161
	Hg^+	0.5mol·$L^{-1}$$HClO_4$	Hg	Hg-SCE电位法	测(0.27～4)mmol误差±0.1%	166
	Hg^+	0.5mol·$L^{-1}$$NaClO_4$ 0.02mol·$L^{-1}$$HClO_4$	Hg	Hg-SCE电位法	测(0.0067～14)mg，误差4%～1%	167
KBr	Ag^+	0.1mol·$L^{-1}$$KNO_3$[9]	Ag	—	—	142
KI	Ag^+	0.1mol·$L^{-1}$$KNO_3$[9]	Ag	—	—	142
I^-	Ag^+	HAc和NaAc溶液，pH5.5	Ag	Ag-Pt电流法 230mV	测(0.28～22.6)mg误差±(0.6%～0.1%)	168
	Ag^+	0.01mol·L^{-1}四正丁基硝酸铵，通过交换膜产生Ag^+	Pt	Ag-SCE电位法	测定(0.1～5)×10^{-6}mol·L^{-1}	2
	Hg^+	0.4mol·L^{-1} $KNO_3$0.1mol·$L^{-1}$$HClO_4$	Hg	Ag-SCE电位法	测(0.25～2)mmol，误差<0.3%	166
	Hg^+	0.5mol·$L^{-1}$$NaClO_4$ 0.02mol·$L^{-1}$$HClO_4$	Hg	Hg-SCE电位法	测(0.0012～19)mg	167
	Br_2	0.01mol·L^{-1}KBr，H_2SO_4及Na_2SO_4，pH=2.8～4.5	Pt	Pt-Pt电流法	测(60～260)μg，误差±1%	169
	Br_2	2mol·L^{-1}HCl，0.1mol·L^{-1} NaBr	Pt	Pt-Pt电流法 138mV	测(0.013～2)mg，误差±1%	170
	Br_2	2mol·L^{-1} 1/3HCl，0.1mol·L^{-1}NaBr	Pt	电流法	测550μg误差±2.5μg	171
	Ce^{4+}	0.025mol·L^{-1} 1/3$Ce_2(SO_4)_3$ 0.9mol·L^{-1} 1/2H_2SO_4	Pt	电位法或电流法	测(1.3～31.6)mg误差±0.8%	172
	Mn^{3+}	4.5mol·L^{-1} 1/2H_2SO_4，(0.27～0.54)mol·L^{-1} 1/2$MnSO_4$	Pt	Pt-SCE电位法	测(3～10)mg，误差±0.8%	131
Cl_2	Fe^{2+}	0.1mol·L^{-1} $FeNH_4(SO_4)_2$，0.5mol·$L^{-1}$$H_2SO_4$	Pt	Pt-SCE电位法	测(48～416)μg	173
	Fe^{2+}	0.1mol·L^{-1} $FeNH_4(SO_4)_2$，0.5mol·$L^{-1}$$H_2SO_4$	Pt	Pt-SCE电位法	测(2.25～4.5)×10^{-5}mol·L^{-1}	91
	Fe^{2+}	漂白液中Cl_2的连续测定	Pt	电位法	测定20μg，误差3%	174
Br_2	Sn^{2+}	3mol·L^{-1}KCl 0.3mol·L^{-1} $SnCl_4$	Pt	电流法	测(1～20)×10^{-2} mmol，误差<7%	72
	Sn^{2+}	(3～4)mol·L^{-1} NaBr，0.2mol·L^{-1}HCl，0.2mol·L^{-1} $SnCl_4$，0.008mol·L^{-1}KI	Pt或Au	电位法或电流法	测(1.3～51)mg误差±1.6%	121
I_2	Cu	Cu_2I_2，在Pt电极上析出一定量的Cu与I_2反应，剩余的Cu用恒电流电解溶出	Pt	电位法		175
	Sn^{2+}	1mol·L^{-1}HCl，4mol·L^{-1} NH_4Cl，饱和$SnCl_4$溶液	Hg	Pt-SCE电位法	测(0.16～12)mg，误差<1.2%	122

续表

被测物质	库仑滴定剂	电 解 液 组 成	发生电极	指示终点方法	测定范围及误差	文献
I_2	Fe^{2+}-EDTA	0.02mol · L^{-1} Fe^{3+}-EDTA，0.02mol · L^{-1} Zn^{2+}-EDTA NaAc 缓冲液 pH6	Pt	电流法或电位法	测定误差±0.1%	65
BrO_3^-	Cu^+	5ml 5mol · L^{-1} NaBr，1ml 0.5mol · $L^{-1}CuSO_4$，5ml 3mol · $L^{-1}HClO_4$，35mlH_2O	Pt	双铂电极电流法	测（18～250）μg，误差±3μg	176
IO_3^-	Sn^{2-}	(3～4)mol · L^{-1}NaBr，0.2mol · L^{-1} HCl，0.2mol · L^{-1} $SnCl_4$ 0.008mol · L^{-1}KI	Pt 或 Au	电位法或电流法	测（0.36～3.6）mg，误差±0.3%	121
	I_2	5mlHAc（6%），50mlH_2O，加 1.5gKI 及一定量 $Na_2S_2O_3$ 标准溶液	Pt	淀粉指示终点		177
	I_2	5ml 0.05mol · $L^{-1}H_2SO_4$25ml 1mol · L^{-1}KI，1mol · L^{-1}HAc，NaAc 总体积 50ml	Pt	电位法	测(15～73)μg，误差±0.15%	22
IO_4^-	Fe^{2+}	0.1mol·$L^{-1}Fe_2(SO_4)_3$，0.5mol·$L^{-1}H_2SO_4$	Pt	电位法	测定（0.06～15）mg	178
Ir(Ⅳ)	$CuCl_2^-$	(1～3)mol · L^{-1}HCl-0.04mol · $L^{-1}CuSO_4 \cdot 5H_2O$[6]	Pt	电位法、电流法	—	35
卤化物	I(Ⅰ)	(0.1～0.5)mol · $L^{-1}HClO_4$，(0.02～0.08)mol · L^{-1}烷基碘，HAc	Pt	—	—	179
	I(Ⅰ)	PhI，4-$IC_6H_4NO_2$，0.2mol · L^{-1} $HClO_4$，HAc		—	μg 级	180
Hg	$HSCH_2$-COOH	0.1mol · L^{-1}巯基乙酸汞 HAc，NaAc pH7.5	Hg	电位法或电流法	测(2.2～4.2)mg，误差＜0.02 mg	34
	$HSCH_2$-CH_2OH	0.2mol · $L^{-1}Hg^{2+}$-MTEG0.1 mol · $L^{-1}NaClO_4$，0.05mol · L^{-1} HAc，0.05mol · L^{-1}NaAc pH4.6	Hg	电位法	测(1～2.1)mg，误差±0.01mg	1
	I_2	KI 及磷酸盐缓冲溶液，pH7.4	Pt	双铂电极电流法	测定(0.3～1.5) mg	181
K	Ag^+	0.5mol · $L^{-1}NaNO_3$，0.02mol · L^{-1}HAc60%丙酮	Ag	Pt-SCE 电位法	测(1～4)mg 误差＜0.6%	182
Mn(Ⅶ)	Fe^{2+}	10ml 浓 H_2SO_4，1g$Fe_2(SO_4)_3$ 加 H_2O 至 200ml	Pt	电位法	测(0.01～0.55) mg误差±0.009mg	84
	Fe^{2+}	(1+6)H_2SO_4，$Fe_2(SO_4)_3$ (50mgFe)70℃	Pt	Pt-SCE 电位法	测定 0.9mg	183
	Fe^{2+}	10ml 浓 H_2SO_4，10mlH_3PO_4，利用钢样中的 Fe 为发生电解质，总体积 300ml	Pt	Pt-SCE 电位法	测（0.5～5.2）mg，误差±0.04 mg	85
	Fe^{2+}	(0.2～5)mol · L^{-1} H_2SO_4，(0.1～0.2)mol · L^{-1} H_3PO_4，(0.0001～0.002)mol · $L^{-1}Fe^{3+}$	Pt	Pt-SCE 电位法	测(0.09～11.2) μmol 误差±1%	69
	Fe^{2+}	0.01mol · L^{-1} Fe $NH_4(SO_4)_2$ 5ml，0.01mol · $L^{-1}MnSO_4$0.2ml，加试料溶液	Pt · Ir	Pt-$PbSO_4$/Pb 汞齐电极电位法	测(0.003～1.3) μg 误差 9%～1.7%	184
	W^{5+}	1.5mol · $L^{-1}H_2SO_4$，0.33mol · $L^{-1}H_3PO_4$，0.2mol · L^{-1}钨酸钠溶液	Pt	Pt-SCE 电位法	测(0.1～1)mg，误差±0.2%	185

续表

被测物质	库仑滴定剂	电解液组成	发生电极	指示终点方法	测定范围及误差	文献
Mn(Ⅶ)	Fe^{2+}	H_2SO_4 和 $Fe_2(SO_4)_3$ 溶液	Pt	电位法	测定 mg 量	89
	Fe^{2+}	0.1mol·$L^{-1}Fe_2(SO_4)_3$2mol·$L^{-1}H_2SO_4$ 和 1mol·$L^{-1}H_3PO_4$	Pt	恒电流电位法	测 μg 量	90
	Fe^{2+}	0.1mol·$L^{-1}FeNH_4(SO_4)_2$2mol·$L^{-1}H_2SO_4$	Pt	Pt-SCE 电位法	测 $(5\times10^{-5}\sim2\times10^{-4})$mol·$L^{-1}$	91
	Fe^{2+}	0.05mol·L^{-1} $FeNH_4(SO_4)_2$ 0.5mol·$L^{-1}H_2SO_4$	Pt	Pt-SCE 电位法	测定 $(3\sim12)\times10^{-3}$mol·L^{-1}	173
	VO^{2+}	0.4mol·$L^{-1}NaVO_3$ 和 4mol·L^{-1} $HNO_3$10ml 加 (50～70) ml0.5mol·$L^{-1}H_2SO_4$ 实验温度 (30～40)℃	Pt	Pt-Pt 电流法 250mV	测 (0.34～1.7) mg 误差±0.7%	186
Mn^{2+}	EDTA	0.05mol·L^{-1}Cd-EDTA, NH_3-HAc 溶液 pH5	Hg	电位法或电流法	测定误差 0.2%～0.4%	65
黄铜中的 Mn 及 Fe, 青铜中的 Cr 及 Fe	Cu^+	Cu 电极在 1mol·L^{-1}HCl 中, 于 −0.05V 时产生 Cu^+		i_{Pt-Pt} Pt 电极面积为 1cm^2	试样中的 Mn, Fe,Cr 用过二硫酸盐及 Ag^+ 事先氧化为 Mn^{7+}, Fe^{3+}, Cr^{6+}	—
Mo^{3+}	Ce^{4+}	30ml 0.1mol·$L^{-1}Ce_2(SO_4)_3$, 3ml 0.1mol·$L^{-1}ZnSO_4$, 5ml MoO_3 (5mgMo/ml), 10ml 0.1mol·L^{-1} $Fe_2(SO_4)_3$ (1～1.5)mol·L^{-1} H_2SO_4, 总体积 60ml	Pt	Pt-$PbSO_4$/Pb 汞齐电极, 电流法	测 (50～400)μg 误差<3μg	187
Mo^{6+}	Ti^{3+}	(0.5～0.75)mol·L^{-1} $TiCl_4$, (3.5～4)mol·$L^{-1}H_2SO_4$	Pt	双铂电极电流法 200mV	测 (0.1～5)mg 误差±(0.5%～0.2%)	188
NH_3	BrO^-	10ml 5mol·L^{-1}NaBr15ml 硼酸盐缓冲溶液, 15ml H_2OpH8.9	Pt	双铂电极电流法 150mV	测(14～228)μg, 误差<0.22μg	189
	BrO^-	10g$Na_2B_4O_7$·10H_2O500g KBr 溶于 1000ml	Pt	双铂电极电流法 150mV	测 10μmol 误差±1%	190
	Cl_2 或 Br_2	1mol·L^{-1} NaCl, 0.05mol·L^{-1}HCl 或 0.1mol·L^{-1}NaBr, 0.01mol·L^{-1}NaAc, 0.001mol·L^{-1}HAc	Pt	Pt-Pt 电流法 200mV	测 (10～100) μmol 误差±1%	27
	BrO^-	NaBr, $Na_2B_4O_7$, $HClO_4$, pH8.6	Pt	Pt-Pt 电流法 150mV	测(1.4～350)μg 误差±0.5μg	191
N_2H_4·H_2SO_4	Br_2	25ml 浓 HCl(1～2)gKBr, (60～65)℃	Pt	过量 Br_2 与 I^- 反应生成 I_2 淀粉指示终点	测定(0.1～0.3) g	192
N_2H_4	Br_2	0.1mol·L^{-1} HCl, 0.1mol·L^{-1}KBr, 体积 50μl	Pt	电流法	测(0.015～30) μg	193
	Cl_2	0.3mol·L^{-1} HCl, 0.1mol·L^{-1}KBr	Pt	电流法	测(3～5)mg 误差±1%	194
	I	PhI, 4-$IC_6H_4NO_2$, 0.2mol·L^{-1} $HClO_4$, HAc[10]	Pt	—	μg 级	195
N_2H_4·H_2SO_4	I_2	1.5gKI, 0.5g$NaHCO_3$, 体积 150ml	Pt	电流法	测(5～25)mg 误差±0.6%	196
NH_2OH·HCl	Br_2	2gKBr 体积 120ml, (60～65)℃	Pt	过量 Br_2 用 $Na_2S_2O_3$ 作用再电生 I_2 反滴, 淀粉指示	间接测定	197
	Ce^{4+}	0.005mol·L^{-1} $Ce_2(SO_4)_3$, 0.005mol·$L^{-1}Fe_2(SO_4)_3$mol·$L^{-1}H_2SO_4$	Pt	Pt-SCE 电位法	测 $(3.8\sim19)\times10^{-2}$ mmol 误差<2%	152

续表

被测物质	库仑滴定剂	电解液组成	发生电极	指示终点方法	测定范围及误差	文献
Nb	Mn^{3+}	(2.5～3) mol · L^{-1} H_2SO_4, 0.2mol · $L^{-1}MnSO_4$	Pt	Pt-Hg_2SO_4 · Hg 电位法	测(0.27～1.8) mg 误差±1.8%	198
Nd	EDTA	Hg-EDTA pH5.5	Hg	电位法		48
Nd^{3+} [(1.2～170)μg]	EDTA (0.01mol · L^{-1})Na_2Hg EDTA	0.95mol · L^{-1}HAc-0.95mol · $L^{-1}NH_4Ac$ pH4.8Hg 池为发生电极,Pt(Hg)为指示电极封于软玻璃中,参考电极 SCE 于 1mol · $L^{-1}H_2SO_4$ 中,辅助电极为 Pt 丝,方法基于当 Nd^{3+}加入时从中间介质 $Na_2HgEDTA$ 释出 Hg^{2+} 的络合滴定		$E_{Pt\text{-}SCE}$(0.286V) 当缓冲液强度降至 0.1mol · L^{-1}, 终点电位增至 0.286V	滴定过程中通入氩用反馈控制电解电流	199
Ni^{2+}	EDTA	0.05mol · L^{-1}Cd-EDTA-NH_3-HAc 缓冲溶液 pH=5	Hg	电流法	测定误差 0.2%～0.4%	65
	EDTA	Hg-EDTApH10.5	Hg	电流法	测定误差 0.5%～1%	48
	CN^-	0.25mol · L^{-1} $KAg(CN)_2$, 0.01mol · L^{-1} NaOH, 0.1mol · $L^{-1}Na_2SO_4$	Pt	电位法	测(3～30)mg, 误差±1.5%	3
O	OH^-	50g$Ba(ClO_4)_2$ · $3H_2O$, 10ml 异戊醇, 稀至 1000ml, 取 140ml 加 5mlNa_2CO_3(0.5g/L)	Pt	pH 计	测定了钢中之 O 0.002%～0.15%	200
O_2	Cr^{2+}	$CrCl_3$ 溶液, pH=3～4	Hg	Pt-SCE 电位法	测定水中溶解氧	201
	Cr^{2+}	50mlKCl(10%), 5g$[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl \cdot 2H_2O$	Hg	Pt-Pt 恒电流电位法	测 φ=0～5%的氧	202
	Cu^+	$CuCl_2$-NH_4Cl-NH_3 的混合溶液	Pt	电位法	测(1.5～7.5)μg	203
OH^-	H^+	1.0mol · $L^{-1}Na_2SO_4$	Pt	化学指示剂	测(0.84～1.7) mmol 误差±0.7%	16
	H^+	Na_2SO_4 溶剂 30μl	Pt	玻璃电极 pH 计	测4μg误差±5%	19
	H^+	0.15mol · $L^{-1}Na_2SO_4$	Pt	玻璃电极 pH 计	测(10～70)μg	204
	H^+	(0.01～1)mol · $L^{-1}NaClO_4$ 四正丁基硝酸铵	Pt		测(0.5～20)× 10^{-5}mol · L^{-1}	2
NaOH	H^+	0.25mol · $L^{-1}K_2SO_4$	Pt	pH 计	测(1～6)×10^{-5} mol · L^{-1}	205
	H^+	1.0mol · $L^{-1}Na_2SO_4$	Pt	pH 计	测 1.27mmol, 误差<0.7%	144
Na_2CO_3	H^+	0.5mol · $L^{-1}NaClO_4$ 甲醇溶液	Pt	pH 计	测(0.6～2.5)× 10^{-5}mol · L^{-1}	205
OH^-	H^+	1mol · L^{-1} Na_2SO_4 或 1mol · $L^{-1}NaClO_4$	Pt	化学指示剂	测(0.2～1) mmol, 误差<1.5%	148
PO_4^{3-}	OH^-	1mol · $L^{-1}Na_2SO_4$	Pt	玻璃电极 pH 计	测(0.1～0.6) mg, 误差±0.06mg	206
	Ce^{4-}	3ml 0.2mol · $L^{-1}Ce_2(SO_4)_3$3ml 0.1mol · $L^{-1}ZnSO_4$ 5mlMoO_3 (5mg/ml) 10ml 0.1mol · L^{-1} $Fe_2(SO_4)_3$总体积 60ml, (1～1.5) mol · $L^{-1}H_2SO_4$	Pt	电流法	测(20～200)μg	187
	H^+	1mol · L^{-1} Na_2SO_4 或 1mol · $L^{-1}NaClO_4$	Pt	化学指示剂	测 0.2mmol 误差±0.5%	148

续表

被测物质	库仑滴定剂	电解液组成	发生电极	指示终点方法	测定范围及误差	文献
PO_4^{3-}	Ag^+	80%EtOH，0.1mol・L^{-1}HAc，0.2%琼胶	Ag	Pt-SCE 电流法 加电压 0V	测(1.7～8.4)×10^{-3}mol	207
	OH^-	用离子变换转化为 H_3PO_4	—	—	—	208
Pb^{2+}	Mo^{6+}	0.1mol・L^{-1} $NaNO_3$，pH＝4.3～5.6，Mo 阳极在 0.1mol・$L^{-1}$$NaNO_3$ 溶液的隔离管子中	—	$E_{Mo\text{-}SCE}$，用一次导数作图确定终点	—	209
	EDTA	20ml 0.1mol・L^{-1}Hg-EDTA 55ml NH_4NO_3-NH_3（0.1mol・L^{-1}）HgpH8.5	Hg	Hg-SCE 电位法	测(10～41)mg，误差±1.4%	66
	EDTA	Hg-EDTA 溶液 pH10.5	Hg	电流法		48
Pd^{2+}	$HSCH_2$-CH_2OH	0.2mol・$L^{-1}$$Hg^{2+}$-MTEG，0.1mol・$L^{-1}$$NaClO_4$，0.05mol・$L^{-1}$HAc0.05mol・$L^{-1}$NaAcpH4.6	Hg	电位法	测(0.7～1.5)mg，误差±0.004mg	1
	I^-	0.1mol・$L^{-1}$$KNO_3$	Ag・AgI	双 Ag-AgI 电极，电流法	测(10～100)μg，误差±0.2%	210
Pt^{4+}	$CuCl_2^-$	0.25mol・L^{-1}HCl-0.04mol・$L^{-1}$$CuSO_4$・$5H_2O$[6]	Pt	电位法	—	35
	$CuCl_2^-$	Cu(Ⅰ)-EDTA-KCl-缓冲溶液体系[6]	Pt	电位法，极化电位法	—	35
	$CuCl_2^-$	0.25mol・L^{-1}HCl-0.04mol・$L^{-1}$$CuSO_4$・$5H_2O$[6]	Pt 或 Au	电位法，电流法	—	35
Pt	$HSCH_2$-CH_2OH	0.2mol・L^{-1} Hg^{2+}-MTEG，0.1mol・$L^{-1}$$NaClO_4$，0.05mol・$L^{-1}$ HAc，0.05mol・L^{-1} NaAc pH6	Hg	Au 汞齐-Hg/Hg_2SO_4 电极，电位法	测(1.2～1.4)mg，误差＜0.07mg	1
Pt^{4+}	Sn^{2+}	(2～4)mol・L^{-1}NaBr，0.2mol・$L^{-1}$$SnCl_4$，0.3mol・$L^{-1}$$HClO_4$	Au 或 Pt	分光光度法或电位法	测(2.6～13.1)mg，误差±0.02mg	211
Pu^{6+}	Fe^{2+}	0.6mol・$L^{-1}$$FeNH_4(SO_4)_2$，25%$H_2SO_4$，10%$H_3PO_4$	Pt-Ir	Pt-Pt 恒电流电位法	测 3μg～10mg	212
	Fe^{2+}	0.6mol・$L^{-1}$$FeNH_4(SO_4)_2$，25%$H_2SO_4$，10%$H_3PO_4$	Pt	比色法或电位法	测 10mg 以下误差±0.5%	213
PuO_2（或 $PuCl_4$ 及其他化合物中的 Pu）	Fe^{2+}	PuO_2 溶于 $HClO_4$＋HNO_3 或 $HClO_4$＋HNO_3＋HF 的混合物中，$HClO_4$ 的分解产物 Cl_2 及其氧化物会干扰 Pu 的测定，可用磺基水杨酸消除	—	$i_{Pt\text{-}Pt}$	(1～3)mgPu 的滴定相对标准偏差≤0.2%	214
Pu Np U	Fe^{2+}	4.5mol・$L^{-1}$$H_2SO_4$，0.8mol・$L^{-1}$$H_3PO_4$ 及 5mol・$L^{-1}$$Fe^{3+}$盐，4.0mol・$L^{-1}$ H_3PO_4，4.0mol・$L^{-1}$$H_2SO_4$ 及 5mol・$L^{-1}$$Fe^{3+}$盐，间接法先还原为 U(Ⅳ)然后用 $K_2Cr_2O_7$ 使之氧化，过量的 $K_2Cr_2O_7$ 用 Fe^{2+}滴定 Pt 发生电极，SCE 参考电极	—	$i_{Pt\text{-}Pt}$	—	215
Ru(Ⅳ)	$CuCl_2^-$	Cu(Ⅰ)-EDTA-KCl 缓冲液	Pt	电位法	—	35
S	OH^-	K_2SO_4(2g・L^{-1})，H_2O_2[(3～5)ml/L]	Pt	电位法	测(10～450)μg，误差±(3～20)μg	206
	OH	0.2gNa_2SO_4＋K_2SO_4 为 1＋1，2mlH_2O_2(35%)总体积 100ml	Pt	Pt-CH_3COOHg-Hg 电位法	测(18～200)μg，误差＜24μg	53
	OH^-	2g・$L^{-1}$$K_2SO_4$，[(3～5)ml/L] H_2O_2	Pt	电位法	测(0.3～1)mg，误差±0.05mg	85

续表

被测物质	库仑滴定剂	电解液组成	发生电极	指示终点方法	测定范围及误差	文献
S	OH^-	0.2gNa_2SO_4+K_2SO_4为(1+1),2ml(35%)H_2O_2总体积100ml	Pt	电位法	测(25~420)μg,误差±20μg	216
	Br_2	1%$K_2Fe(CN)_6$,0.1mol·L^{-1}KBr,2mol·L^{-1}HCl	Pt	Pt-Pt电流法	测定(2~200)μg	217
S^{2-}	Hg^{2+}	0.1mol·L^{-1}NaOH80℃	Au汞齐	Au汞齐-SCE电位法	测(0.06~1.1)mg误差±3.7%	218
	I_2	—	—	—	—	219
	Br_2	4mol·L^{-1} H_2SO_4,0.1mol·L^{-1}KBr		$E_{Pt\text{-}SCE}$	—	220
S^{2-}	Zn^{2+}	HAc	Zn	Pt-SCE电位法	自动连续测定	221
	Cu^{2+}	K_2SO_4,$(NH_4)_2SO_4$pH=5~8	Cu	电流法	电生Cu^{2+}的研究	222
SO_3^{2-}	I_2,Br_2	NaI或NaBr	Pt	电流法	自动连续测定	221
SO_2	I_2	NaI,NaOH,Na_2SO_4	Pt	电流法	自动连续测定	221
	Br_2	0.1mol·L^{-1} KBr0.01mol·$L^{-1}H_2SO_4$	Pt	Pt-Pt电流法	自动分析误差1%	223
	Br_2	吸收SO_2于亚铁氰化物(1g·L^{-1})中,加到4体积的2mol·L^{-1}KBr中		$i_{Pt\text{-}Pt}$(0.2V)	—	224
SO_4^{2-},PO_4^{3-},MnO_4^{2-},WO_4^{2-}及亚硫酸液中的S^{2-}	Pb^{2+}	Pb丝及Hg在(1+1)HAc中(60~70)℃作为阳极室发生Pb^{2+}的源,电解池充以电解质以0.05ml·s^{-1}恒定地流动,阴极室充以饱和过KCl的0.5mol·L^{-1} HNO_3;用镀铂的作为电极辅助电极	—	$E_{Pt\text{-}SCE}$(+1.07V)用极谱仪记录Pb^{2+}在旋转Pt微电极上的指示电流	—	225
SCN^-	Br_2	KBr,HCl	Pt	电流法	测(100~200)μg误差±0.3%	226
	Br_2	KBr,HCl,$HClO_4$	Pt	电流法	自动分析	227
	Br_2	40mlHCl加1gKBr,稀至120ml	Pt	淀粉指示终点	测1mmol·L^{-1}	228
	BrO^-	0.1mol·L^{-1}NaBr,0.01mol·L^{-1}NaAc,0.01mol·L^{-1}HAc	Pt	Pt-SCE电流法	测定(10~100)μmol	27
	Ag^+	5gKNO_3,50mlH_2SO_4,(80~90)ml丙酮溶液	Ag	Pt-SCE电位法	测(2~7.7)mg,误差±2%	229
$S_2O_3^{2-}$	I_2	(0.2~1)gKI溶于80mlH_2O	Pt	淀粉指示终点	测(0.2~1)mmol,误差±0.2%	230
	I_2	50ml 0.1mol·L^{-1} KI稀至75mlpH=1~8	Pt	Pt-Pt电流法135mV	测(0.1~1)mg,误差±2μg	96
	I_2	50ml 0.1mol·L^{-1} KI稀至75mlpH=1~8	Pt	电流法	自动测定	171
	I_2	5%KI	Pt	淀粉或电位法	测1mmol误差±0.26%	143
	Br_2	0.1mol·L^{-1}KBr加HCl,pH=2.3~4.0	Pt	Pt-SCE电位法	测(0.03~1.2)mg	231
	I_2	30ml 0.1mol·L^{-1}KI+0.3ml乙酸稀释至50ml[12]	Pt	双极化电极电流法	—	232
Sb^{3+}	Br_2	0.2mol·L^{-1}KBr,2mol·L^{-1}HCl	Pt	Pt-Pt电流法	测9μg~1.5mg,误差±1μg	233

续表

被测物质	库仑滴定剂	电解液组成	发生电极	指示终点方法	测定范围及误差	文献
Sb^{3+}	Br_2	0.2mol・L^{-1}KBr,2mol・L^{-1} HCl	Pt	Pt-Pt 电流法	自动测定误差±0.2%	171
	BrO^-	0.1mol・L^{-1}NaBr,0.01mol・L^{-1}NaAc,0.01mol・L^{-1}HAc	Pt	双铂电极电流法 150mV	测(10～100)μmol 误差±1%	27
	I_2	0.1mol・L^{-1}KI,0.023mol・L^{-1}酒石酸钾,磷酸盐缓冲溶液 pH8	Pt	电流法或电位法	测(0.066～10)mg,误差±0.8%	234
	MnO_4^-	0.5mol・L^{-1} $MnSO_4$,3mol・L^{-1} H_2SO_4	Pt	电位法		112
Se	I_2	10ml 试液,5ml 1mol・L^{-1} HCl,10ml $Na_2S_2O_3$ 标准液,20mlH_2O,5ml 1mol・L^{-1}KI	Pt	Pt-Pt 电流法 200mV	测 14μg～1.4mg,误差±0.7%	235
	Sn^{2+}	KI 和 $SnCl_4$ 溶液,利用 KI 与 H_2SeO_3 作用析出 I_2,再电生 Sn^{2+} 滴定	Pt	电位法或电流法	测 mg 量误差 0.1%	236
Si	OH^-	1mol・L^{-1} Na_2SO_4	Pt	玻璃电极 pH 计	测(0.5～5)mg,误差<0.2mg	206
Sn^{2+}	MnO_4^-	2.5ml 0.5mol・L^{-1} $MnSO_4$ 和 3.5mol・L^{-1} H_2SO_4 稀至 100ml	Pt	电位法	—	112
Sn	Tl^{3+}	2mol・L^{-1} H_2SO_4-0.1mol・L^{-1} Tl^+	Pt	电位法[11]		237
	I_2	KI 和 HCl 溶液	Pt	电流法	测定 mg 量误差 7μg	238
	Fe^{3+}	3mol・L^{-1}HCl 和 1.5mol・L^{-1} H_2SO_4 溶液 20ml 加 0.3g 铁粉	Pt	Pt-Pt 电流法 200mV	测(0.1～5)mg,误差±(0.6%～0.2%)	239
Sr	EDTA	Hg-EDTA 溶液 pH10.5	Hg	电流法		48
Ti^{3+}	Ce^{4+}	饱和 $Ce_2(SO_4)_3$,0.5mol・L^{-1} H_2SO_4	Pt-Ir	Pt-$PbSO_4$/Pb 汞齐,电极,电流法	测(0.05～5)mg,误差±0.6%	164
	Fe^{3+}	Fe^{2+}和 H_2SO_4 溶液	Au	电位法	Ti^{4+} 用 Cr^{2+} 还原后测定	240
	Fe^{3+}	3.5mol・L^{-1} H_2SO_4 及活量铁粉	Pt	电流法	测(0.4～2)mg,误差±0.5%	241
Tl^+	Br_2	1mol・L^{-1}NaBr5ml,5ml9mol・L^{-1} $HClO_4$5mlH_2O	Pt	Pt-Pt 电流法 200mV	测(0.09～1.9)mg,误差±0.2%	242
	$Fe(CN)_6^{3-}$	0.05mol・L^{-1} $K_4Fe(CN)_6$,2mol・L^{-1}NaOH	Pt	Pt-SCE 电流法	测(8～20)mg 误差±0.2%	243
	Cl_2	HCl	Pt	电位法	测(0.05～1.1)mg,误差<4μg	244
U^{4+}	Br_2	3mol・L^{-1}KBr 及少量 Fe^{2+} 95°C	Pt	Pt-Pt 定电流电位法,(1.1～1.3)μA	测 14μg～7mg	245
	Br_2	H_2SO_4,KBr,少量 Fe^{2+} 95 °C	Pt	电流法	用 $CrCl_2$ 将 U^{6+} 还原后测定	246
	Ce^{4+}	5%$NH_4Fe(SO_4)_2$,3mol・L^{-1} H_2SO_4,$Ce_2(SO_4)_3$ 饱和溶液	Pt	电流法	测(25～920)μg,误差<8.5%	247
	Ce^{4+}	$NH_4Fe(SO_4)$,饱和 $Ce_2(SO_4)$,尿素	Pt	化学指示剂或比色法	测(1～100)mg,误差±(3%～0.3%)	248

续表

被测物质	库仑滴定剂	电解液组成	发生电极	指示终点方法	测定范围及误差	文献
U^{4+}	V^{5+}	30%H_3PO_4，0.01mol·L^{-1} V^{5+}[13]	—	电位法		249
	Mn^{3+}	0.25mol·$L^{-1}$$MnSO_4$，2mol·$L^{-1}$$H_2SO_4$，4%$H_3PO_4$，加少$Fe^{3+}$	Pt	Pt-SCE 电位法	测(1～5)mg，误差±0.2%	250，251
U^{6+}	Ti^{3+}	0.08mol·$L^{-1}$$TiCl_4$	Hg	Pt-SCE 电位法	测(28～112)mg，误差±0.3%	252
	Ti^{3+}	0.6mol·$L^{-1}$$TiOSO_4$，(6～8)mol·$L^{-1}$$H_2SO_4$，10mg$Fe^{3+}$，总体积100ml	Pt	Pt-Pt 电流法 250mV	测定(13～620)μg	253，254
V^{4+}	Ag^{2+}	(4～6)mol·$L^{-1}$$HNO_3$，0.1mol·$L^{-1}$$AgNO_3$，<5℃	Pt 或 Au	电位法或电流法	测(1.3～20)mg，误差±0.1%	31
V^{5+}	Fe^{2+}	10ml 浓H_2SO_4，1g$Fe_2(SO_4)_3$加H_2O至200ml	Pt	电位法	测(0.16～6.7)mg，误差<0.02mg	84
	Fe^{2+}	10ml 浓H_2SO_4，10mlH_3PO_4，加试液和H_2O至300ml，利用钢样中的Fe^{3+}电生Fe^{2+}	Pt	Pt-SCE 电位法	测(1.5～25)mg，误差<10%	85
	Fe^{2+}	(1+1)H_2SO_4，$Fe_2(SO_4)_3$(50mgFe)，体积100ml	Pt	电位法	测定 0.056mg	183
	Fe^{2+}	(0.2～5)mol·$L^{-1}$$H_2SO_4$，(0.01～0.2)mol·$L^{-1}$$H_3PO_4$，(0.0001～0.002)mol·$L^{-1}$$Fe^{3+}$	Pt	电位法	测(0.03～1.3)μmol，误差±1.2%	69
	Fe^{2+}	50ml 3mol·$L^{-1}$$H_2SO_4$，10ml 0.25mol·$L^{-1}$$Fe_2(SO_4)_3$	Pt	Pt-Hg_2SO_4·Hg 电流法	测2μg～13.6mg	255
	Fe^{2+}	50ml 3mol·$L^{-1}$$H_2SO_4$，10ml 0.25mol·$L^{-1}$$Fe_2(SO_4)_3$，加少量尿素及$VOSO_4$	Pt	Pt-SCE 电位法	测(2～60)μg，误差±0.7%	256
	Fe^{2+}	50ml 3mol·$L^{-1}$$H_2SO_4$，10ml 0.25mol·$L^{-1}$$Fe_2(SO_4)_3$，加少量尿素和$VOSO_4$	Pt	电流法	测(1～25)μg，误差±0.8μg	257
	Fe^{2+}	H_2SO_4及Fe^{3+}溶液	Pt	电流法	测 mg 量	89
	Ti^{3+}	(6～8)mol·$L^{-1}$$H_2SO_4$，(0.3～0.6)mol·$L^{-1}$$Ti(SO_4)_2$	Pt	电位法或电流法	测(3.4～40)mg，误差<0.5%	70
	Fe^{2+}	0.1mol·$L^{-1}$$Fe_2(SO_4)_3$，2mol·$L^{-1}$$H_2SO_4$，1mol·$L^{-1}$$H_3PO_4$	Pt	双铂电极电流法	测1μg 误差±0.04μg	90
	Ti^{3+}	70ml 12mol·L^{-1} HCl，10ml $TiCl_4$，40mlH_2O	Ti 或 Pt	分光光度法	测(2～40)mg，误差±0.14mg	126
	Ti^{3+}	HCl 和$TiCl_4$溶液	Pt	比色法		258
	Ti^{3+}	0.6mol·$L^{-1}$$TiOSO_4$，(3～4)mol·$L^{-1}$$H_2SO_4$，10mg$Fe^{3+}$，体积100ml	Pt	Pt-Pt 电流法 250mV	测(0.7～18.6)mg，误差±0.5%	253
	Sn^{2+}	(3～4)mol·L^{-1}NaBr，0.3mol·L^{-1} HCl，0.2mol·L^{-1} $SnCl_4$，0.004mol·$L^{-1}$$VOSO_4$	Au	电位法	测(0.5～5.5)mg，误差±0.8%	33
	U^{5+}	0.03mol·$L^{-1}$$UO_2Cl_2$pH1.5	Pt	Pt-Pt 电流法 250mV	测(0.014～2.5)mg，误差±0.5%	259
	Cu^{+}	2.6mol·L^{-1}HCl，0.04mol·$L^{-1}$$CuSO_4$	Pt	电流法	测(37～776)μg，误差±1.3%	95
	Mo^{5+}	4.5mol·$L^{-1}$$H_2SO_4$0.1mol·$L^{-1}$$(NH_4)_6Mo_7O_{24}$	Pt	平衡电位法指示终点	测(0.25～2.5)mg 误差±0.4%	73
	Ti^{3+}	0.4mol·L^{-1} $TiCl_4$7.5mol·$L^{-1}$$H_2SO_4$	Pt	电位法或电流法	测定误差±0.3%	130

续表

被测物质	库仑滴定剂	电解液组成	发生电极	指示终点方法	测定范围及误差	文献
V,Ti	Tl^{3+}	30ml 5mol·$L^{-1}H_2SO_4$,10ml 饱和$(NH_4)_2SO_4$,加(0.3～0.4)mg 固体Tl_2CO_3,通CO_2除氧 5min	Pt	电位法,电流法[14]	平均误差±1.1%	260
V,U,Fe,Cr	Tl^{3+}	1ml 0.5mol·L^{-1}铕溶液和 $NaClO_4$ 稀释至 10ml	Hg	电位法[15]		261

本表参考文献:

1 Miller B Hume D N. Anal Chem,1960;32:764

2 Hanselman R B,Rogers L. B. Anal Chem. ,1960;32:1240

3 Anson F C,Pool K H,Wright J W. J Electroanal Chem,1961;2:237

4 董守安,贵金属,1994;15:73

5 Chemical Abstracts,1985;103:223089g

6 Iwamoto R T. Anal Chim Acta,1958;19:72

7 Костротин А И,Ахтадсев М. Х. Зовод Д аб,1963;29:402

8 Farrington P S. and Swift E. H. Anal Chem,1950;22:889

9 前川义裕,岡崎俶子,药学杂誌,1960;80:1411

10 Myers R J,Swift E H. J Am Chem Soc,1948;70:1047

11 山下政夫,花村茂树. 名古屋工业技术试验所报告,1956;5:231

12 何村文一,桃木弘三,鈴木繁喬. 横浜国立大学工学部纪要. 1954;3:223

13 高橋武雄,桜井 裕. 分析化学(日). 1958;7:296

14 高橋 昭,分析化学(日),1960;9:220

15 Les J K, Adams. R N. Anal Chem,1958;30:240

16 DeFord D D, Pitts J N and Johns C T. Anal Chem,1951;23:938

17 Jenings V J,Dodson A and Harrison A. Analyst,1974;99:145

18 Ramsey W J,Farrington P S,Swift E H. Aual Chem,1950;22:332

19 Schreiber R and Cooke W D. Anal Chem,1955;27:1475

20 Wise E. N,Gilles P. W and Reynolds C A. Jr,Anal Chem,1953;25:1344

21 Everett G W and Reilley C. N. Anal Chem,1954;26:1750

22 Malmstadt H. V and Pardue H. L. Anal Chem,1960;32:1034

23 武者宗一郎,宗森 信,铃木信夫. 分析化学会第7年会议报告. 1958

24 Mladenović S H. Glasnik Khem Drustra. Beograd,1960-61;25-26(1-2):119

25 Wiseand W M. Williams J P. Anal Chem,1964;36:19

26 Pitts J N Jr,DeFord D D,Martin T W and Schmll E. A. Anal Chem,1954;26:628

27 Liberti A,Lazzari P. Ricerca Sci,1956;26:825

28 Furman N H,Fenton A. J. Jr. Anal Chem,1956;28:515

29 Newton C M. Talanta,1977;24(6):377

30 Tutundžić P S. and Mladenović S. Anal Chim Acta,1955;12:390

31 Lingane J J and Davis D G. Anal Chim Acta,1956;15:201

32 Lingane J J. Anal Chim Acta,1958;19:394

33 Bard A J,Lingane J J. Anal Chim Acta,1959;20:581

34 Miller B and Hume D N. Anal Chem,1960;32:524

35 董守安. 贵金属,1994;15:73

36 董守安. 分析化学,1982;10:42

37 饭沼弘司,吉森孝良. 分析化学(日),1958;7:8

38 饭沼弘司,吉森孝良. 分析化学(日),1960;10:826

39 吉森孝良,三轮智夫,武内次夫. 日本金属学会誌. 1963;27:226

40 Abresch K,Claassen I. “Die Coulometrische Analyse”Verlag Chemie,1961

41 武内次夫,吉森孝良,三轮智夫.日本分析化学会第12年会.昭38年10月
42 Robson H E,Thesis Ph. D. University of Kansas. 1958
43 Robson H and Kuwana T. Anal Chem,1960;32:567
44 Yasuda S K and Rogers R N. Microchem Jr,1960;4:155
45 Parker A and Terry E A. Analytical method AERE-AM 72,1961
46 Lauer K F and LeDuigou Y. Anal Chim Acta,1963;29:87
47 Braman R S,DeFord D D,Johnston T N et al. Anal. Chem. ,1960;32:1258
48 Monk R G and Steed K C. Anal Chim Acta,1962;26:305
49 Klein D H and Fontal B. Talanta,1963;10:808
50 Kostromin A J and Anisimov Z. A. Uch Zop Kazansk Gos Univ,1964;124:179
51 Bacon J R and Terguson R. Anal Chem,1972;44:2149
52 Graue G. Chem Labor Betrieb,1952;3,185;253,302,429,468
53 Oelsen W,Graue G,Angew,Chem. ,1952;64:24
54 Chemiker-Ausschuss des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute:"Handbuch für das Eisenhuttenlaboratorium"Bd,1955:4,5,73
55 Hömig H. E. Mitt des ver d Grosskesselbesitzer,Heft,1953:521
56 Sicha M. Hutnické Listy,1955;10:535
57 鈴木繁喬.日本分析化学会讲演.1961
58 Proszt J. Hegedus-Wein I. Periodica Polytech,1960;4:1
59 Resmer F. G. Mikrochim. Acta,1975;4:345
60 Hetman,John S. Bull. Cent Rech,1974;Pau8(1):145
61 Herrmann A. G. Frenius'Z Anal Chem,1973;266(1):196
62 Hobson J. D. Analyst,1974;99(1175):93
63 Metter B,Talanta,1972;19:1605
64 Eisen J. Erzemetall,1974;77(12):596
65 Stein H. H. Univ Microfilms Pub. No 19603
66 Reilley C N,Porterfield W W. Anal Chem,1956;28:443
67 鈴木繁喬,工化,1961;64:2116
68 Cooke W D and Furman N H. Anal Chem,1950;22:896
69 Meites L. Anal Chem,1952;24:1057
70 Lingane J J,Kennedy J H. Anal Chim Acta,1956;15:465
71 Siults W D,Thomason P F,Kelley M T. Anal Chom,1955;27:1750
72 Takhashi T. Talanta,1962;9:74
73 严辉宇,任鸿德.化学学报,1966;32:191
74 Anal Chim Acta,1958;18:245
75 Co'rdova-Orellana R and Lucena-Conde F. Talanta,1971;18:505
76 Przybylowicz E P and Rogers L B. Anal Chem,1958;30:65
77 Gibbs R G and Parma R J. Anal Lett,1974;7:167
78 Mocak J,Bustin D I,Ziakova M. Chem Zuesti,1972;26:126
79 严辉宇,刘秀娣.环境科学(参考资料)1976;4:41
80 Partriarche G,Pharm J. Belg,1958;13:243
81 武者宗一郎,宗森 信,梅田纯一郎,日化第14年讲演,1961
82 Kratochvil B and Diehl H. Talanta,1960;3:346
83 Anal Chim Acta,1957;17:247
84 Hetman J S,Analyst,1956;81:543
85 Oelsen W,Haase H,Grane G. Angew,Chem,1952;64:76
86 Smythe L E. Analyst,1957;82:228

87 Gaugin R. Ckimie Analytique，1954；36：92

88 Shalts W D and Thomason P F. U. S. A. E. C. Report ，ORNL-1846，1955

89 Liberti A，Ciavetta L. Metallurg Ital，1958；50：50

90 Abresch K，Büchel E. Vortrag b. 50，Vollsitzung des Chem. Ausschusses des Ver. Dtsch，Eiscnhüttenleute in Düsseldort，1958；11：7

91 高橋武雄，桜井　裕. 分析化学(日)，1958；7：631

92 Scott P G W and Strivens T A. Analyst，1962；87：356

93 Chemical Abstrocts，1982；97：48915g

94 林文如. 应用化学，1992；9(5)：113

95 Meier D G，Myers R J and Swift E H. J Am Chem Soc. ，1949；71：2340

96 Rowley K and Swift E H. Anal Chem，1954；26：373

97 河村文一，桃木弘三，鈴木繁喬. 工化，1959；62：629

98 Monk R G and Goode G C. Talanta，1963；10：51

99 Parsons J S，Seaman W and Amick R M. Anal Chem，1955；27：1754

100 Malhé I，Csálhy A，Richter A. Acad rep. populare Filiala Cluj Studii cercetari Chim，1960；11：83

101 Laitinen H. A. Bhatia B. B. Anal Chem，1958；30：1995

102 Dunham J. M. and Farrington P. S. Anal Chem，1956；28：1510

103 高橋　昭. 分析化学(日)，1960；9：565

104 Lingane J J. Anal Chim Acta，1959；21：227

105 高橋武雄，桜井　裕. 分析化学会第10年会讲演. 1961

106 Malmstadt H V，Hadjiioannou T P and Pardue H L. Anal Chem，1960；32：1039

107 Bard A J. and Petropoulos A G. Anal Chim Acta，1962；27：44

108 Furman N H，Cooke W D and Reilley C N. Anal Chem，1951；23：945

109 Cooke W D，Reilley C N and Furman N H. Anal Chem. 1951；23：1662

110 Dilts R V and Furman N H. Anal Chem，1955；27：1596

111 Сонгина О А，Кетелева Н Г. и Козповскии М Г. Завод Д аб，1957；23：896

112 Кострютин А. И и Флегонтов С А. Завод. Лаб，1961；27：528

113 Kawamura F，Suzuki S. Bull Fac Eng. ，Yokohama Natl Univ，1957；6：95

114 Monnier D and Zwahlen P. Helv Chim Acta，1956；39：1865

115 飯沼弘司，吉森孝良. 岐阜大学工学部研究报告. 1956；No6：88

116 Takahashi T and Sakurai H. Talanta，1960；5：205

117 Takahashi T and Sakurai H. Talanta，1962；9：195

118 Хакитова Б. К и Агасян П К. Завод. Лаб，1961；27：267

119 Anal Chim Acta，1959；21：536

120 Farington P. S，Schefer W. P and Dunham J. M. Anal. Chem，1961；33：1318

121 Bard A J，Lingane J. J. Anal Chim Acta，1959；20：463

122 鈴木繁喬. 工化，1961；64：2112

123 Arthur P and Donahue J F. Anal Chem，1952；24：1612

124 Malmstadt H V and Roberts C B. Anal Chem，1956；28：1408，1412

125 Malmstadt H V and Roberts C B. Anal Chem，1956；28：1884

126 Malmstadt H V and Roberts C B. Anal Chem，1955；27：741

127 Edwards K W and Kern D M. Anal Chem，1956；28：1876

128 Schmid R W and Reilley C N. Anal Chem，1956；28：520

129 Chemica，Abstrocts，1985；102：105223

130 Čuta F，严辉宇. Rev Chim，Acad R P R，1962；7：127

131 Tutundžić P. S,Paunović N M,Paunović M M. Anal Chim Acta,1960;22:345

132 Diltsl R V and Furman N H. Anal Chem,1955;27:1275

133 Paunović M. M. Bull Sci,Conseil acad,R P F Yougoslovie,1960;5:98

134 Oganesyan L. B. Zh Aral Khim,1975;30(5):929

135 Szebelledy L and Somogyi Z. Z Anal Chem,1938;112:332

136 Epstein J,Sober H A and Silver S D. Anal Chem,1947;19:675

137 Lingane J J. Anal Chim Acta,1954;11:283

138 Badoz-Lambling J. Anal Chim Acta,9,455(1953). 1953;9:455

139 Arnaldo Liberti,Analyst,1972;97:353

140 Rosset R and Tremillon B. Bull Soc Chim France. 1959,139

141 Taylor J K and Smith S W. J Res Natl Bur Standards,1959;63-A:153

142 林文如.分析化学,1993;21:36

143 Bett N,Nock W and Morris. Analyst,1954;79:607

144 DeFord D D,Johns C J and Pitts J N. Anal Chem,1951;23:941

145 高橋　昭.分析化学(日),1959;8:661

146 Jeffcoat K and Akhtar M. Analyst,1962;87:455

147 Hoyle W C,Koch W F,Diehl H. Talanta,1975;22(8):649

148 Ho P. P L and Marsh M M. Anal Chem,1963;35:618

149 Mather W B,Anson Jr F C. Anal Chim Aata,1959;21:468

150 Klingelhoefer W C. Anal Chem,1962;34:1751

151 Tutundžić P S and Pounović M. M. Anal Chim Acta,1960;22:291

152 Takahashi T and Sakurai H. Talanta,1962;9:189

153 Mather W. B Jr and Anson F. C. Anal. Chem,1961;33:132

154 Groutsch J F. U S Pat. 2,954,336,Sept. 27,1960

155 武藤義一,野崎　健.分析化学(日),1969;18:247

156 Muto R Z. Noazzaki K. Bunseki Kagaku,1969;18:247

157 Naozuki K,Muto G. Bunseki Kagaku,1968;17:32

158 Jennings V J. Anal Chim Acta,1975;75:478

159 Tutundžić P S Doroslovački I and Tatić O. Anal Chim Acta,1955;12:481

160 Lingane J J. Anal Chem,1954;26:622

161 Sundbarg O E,Craig H C and Parsons J S. Anal Chem,1958;30:1842

162 高橋 昭.分析化学(日),1960;9:561

163 Olson E C and Krivis A F. Microchem J,1960;4:181

164 鈴木繁喬.分析化学(日),1962;11:228,231

165 Coulson D M and Gavanagh L A. Anal Chem,1960;32:1245

166 DeFord D D and Horn H. Anal Chem,1956;28:797

167 Przybylowicz E P and Rogers L B. Anal Chem,1956;28:799

168 Kowalkowaski P L,Kennedy J H and Farington P S. Anal Chem,1954;26:626

169 Berraz G and Delgado O. Rec Ing Quim,Argentina,1959;28:53

170 Wooster W S,Farington P. S and Swift E H. Anal Chem,1949;21:1457

171 Richter H L Jr. Anal Chem,1955;27:1526

172 Tutundžić P S and Mladenović S. Anal Chim Acta,1955;12:382

173 高橋　昭.分析化学(日),1960;9:224

174 Eckfeldt E L and Kucynski E R. Theoretical Division. Electrochemical Society Meeting Indianapolice Ind,Apr,1961

175 Farington P S. Division of Anal Chem, Symposium on Coulometric Analyses, 123 rd Meeting, Am Chem Soc, Los Angeles, Calif, March, 1953
176 Arcond G M Anal Chem Acta, 1958; 19: 267
177 Fodor D and Nikolic K. Acta pharmac, jugosl, 1955; 5: 133
178 Kies H L and Buyk J. J. J Electroanal Chem, 1959; 1: 176
179 Chemical Abstrocts, 1985; 103: P226689p
180 Chemical Abstrocts, 1988; 108: 15548g
181 Амиситова Г Ф И Кпитова В А. Ж Амаг хит, 1975; 30: 2329
182 鈴木繁喬. 分析化学(日), 1961; 10: 837
183 Oelsen W and Göbbels P. Stahl u Eisen, 1949; 69: 33
184 Cooke W D, Reilley C. N and Furman N H. Anal Chem, 1952; 24: 205
185 严辉宇. 徐少玲. 科学通报, 1965; 6: 548
186 Davis D G. Anal Chem, 1959; 31: 1460
187 飯沼弘司, 吉森孝良. 岐阜大学工学部研究报告, 1957; No. 7: 66
188 严辉宇. 刘永祥. 科学通报, 1966; 6: 279
189 Arcand G M and Swift E H. Anal Chem, 1956; 28: 440
190 Krivis A F, Supp G R and Gazda E S. Anal Chem, 1963; 35: 2216
191 Christim G D, Knoblock E C and Purdy W C. Anal Chem, 1963; 35: 2217
192 Szebelledy L and Somogyl Z. Z. Anal Chem, 1938; 112: 391
193 Bishop E. Mikrochim, Acta, 1960; 803
194 Olsen E. C. Anal Chem, 1960; 32: 1545
195 Kostromin A I, Vagizova A S, Bufatna M A. Zh Anal Khim, 1987; 42: 907
196 Jovanovic M S, Gaberšček D I, Vesković S M et al. Glasnik Hem Društva, Beograd, 1960-61; 25-26: 549
197 Szebelledy L and Somogyi Z. Z Anal Chem, 1938; 112: 400
198 鈴木繁喬. 分析化学(日), 1961; 10: 728
199 McCracken J E. Anal Chem, 1972: 44: 305
200 Abresh K, Lemm H. Arch Eisenhuettenw, 1959; 30: 1
201 James G S. and Stephen M J. Analyst, 1960; 85: 35
202 酒巻　勇, 行　信三. 分析化学(日). 1958; 7: 33
203 Knapp W G. Anal Chem, 1959; 31: 1463
204 高橋　昭. 分析化学(日)1960; 9: 921
205 Feldberg S. W and Bricker C. E. Anal Chem, 1959; 31: 1852
206 Fuchs W, Veiser O. Arch Eisenhüttenw, 1956; 27: 429
207 Christian G D, Knoblock E C and Purdy W C. Anal Chem, 1963; 35: 1869
208 Carson Jr W N, Gile H S. Anal Chem, 1955; 27: 122
209 Kelsey G S, Safford H W. Anal Chem, 1974; 46: 1585
210 董守安. 电分析化学学术会议论文摘要集, 1981
211 Bard A J. Anal Chem, 1960; 32: 623
212 Carson W N Jr, Vanderwater J W and Gile H S. Anal Chem, 29, 1417(1957). 1957; 29: 1417
213 Carrit D E, Thesis Ph D. Harvard Univ, 1947
214 Nacl Sci Abstr, 1973; 28(3): 5139
215 Simakin G A, Baklanova P F, Kuznetsov GF. Zh Anal Khim, 1974; 29(8): 1585
216 Gruue G and Zöhler A. Angew, Chem, 1954; 66: 437
217 Hibbs L E, Wilkins D H. Anal Chim Acta, 1959; 20: 344
218 Przybywicz E P. Rogers L B. Anal Chem, 1958; 30: 1065

219 Chemical Abstracts,1954;48:7494a
220 Indutrial and Engineering Chemistry,1954;46:1422
221 Eckfeldt E L. U S Pat. 2,621,671,Dec,16,1952
222 Костротин А И,Бадакщановь Р М и Ахтетзяновь Р А. Ж Анап Хит,1974;29:428
223 Barendrecht E and Tens W. Mar. Anal Chem,1962;34:138
224 Anal Chim Acta,1959;20:344
225 Basov V N. Zabod Lab,1974;40(8):924
226 Sykut K. Ann Univ Mariac Curie-Sklodowska,Lublin-Polonia,Sect,A. A,1953;8:83
227 Sykut K. Ann Univ Mariae Curie-Sklodowska,Lublin-Polonia,Sect,A. A. ,1956;11:93
228 Szebelledy I and Somogyi Z. Z Anal Chem,1938;112:385
229 Nakanishi M and Kobayashi H. Bull Chem,Soc. Japn,1953;26:394
230 Tutundžić P S and Mladenović S. Anal Chim,Acta,1953;8:184
231 山下政夫,花村茂树.名古屋工业技术试验所报告,1955;4:270
232 林文如.应用化学,1992;9(5):113
233 Brown R A and Swift E H. J Am Chem,Soc,1949;71:2717
234 Lingane J J and Bard A J. Anal Chim Acta,1957;16:271
235 Rowleg K and Swift E H. Anal Chem,1955;27:818
236 左宗杞.力虎林,孙鉴清.化学学报,1964;30:301
237 力虎林.分析试验室,1984;1:1
238 Caton R D Jr,and Freund H. Am Soc Testing Materials,Spec Tech Publ,1959;No. 272:207
239 严辉宇.朱祥岩.分析化学,1973;1:123
240 武者宗一郎,宗森　信,窪田　晃.分析化学討論会,昭和 35 年 6 月
241 严辉宇.张秀义.分析化学,1983;11:542
242 Buck R P,Farington P S and Swift E H. Anal Chem,1952;24:1195
243 Hartley A M and Lingane J J. Anal Chim Acta,1955;13:183
244 Khakimova V K and Agasyan P K. Uzb Khim Zhur,1960;5:31
245 Carson W N Jr Anal Chem,1953;25:266
246 Brunstad A,U S At Energy Comm,TID-7516,p,137,1956
247 Furman N H,Bricker C E and Dilts R V. Anal Chem,1953;25:482
248 Fulda M O. U S At Energy Comm,DP-492,p. 14,1960
249 王瀛泰,陈爱琼,力虎林.分析试验室,1984;5:31
250 严辉宇,任鸿德.原子能科学技术,1965;8:748
251 严辉宇.罗家濬、莫庆沂、朱培基.原子能科学技术,1965;8:900
252 Lingane J J and Iwamoto R T. Anal Chim Acta,1955;13:465
253 Kennedy J H and Lingane J J. Anal Chim Acta,1958;18:240
254 武内次夫,吉森孝良,加藤　喬.分析化学(日),1963;12:840
255 Furman N H,Reilley C N and Cooke W D. Anal. Chem. ,1951;23:1665
256 吉森孝良,川瀬哲成,武内次夫.分析化学(日).1960;9:616
257 吉森孝良,三輪智夫,竹村天志等.分析化学(日),1962;11:1243
258 Roberts Ch B. Univ Microfilms Publ,No 18191
259 Pillips S L and Kern D M. Anal Chim Acta,1959;20:295
260 力虎林.分析化学,1982;10:454
261 力虎林,李科.分析化学,1984;12:1017

表 3-6 是有机物的控制电流库仑滴定法测定的汇编,表中化合物按官能团分类。其他符号见表 3-5 说明。

表 3-6 有机物的控制电流库仑滴定法

被测定的物质	滴定方法				文献
	试剂	滴定的条件	终点	其他	
烃类					
2-甲基-1,3-丁二烯 2-甲基-2-丁烯 1-苯基-2-丁烯	Br_2	HAc, CH_3OH, HCl, $HgCl_2$, KBr	A=360nm		16
2,3-二甲基-1-丁二烯 2,3-二甲基-2-丁二烯	Br_2	HAc, CH_3OH, Hg(Ac)$_2$, KBr	i_{Pt-Pt}, (0.2V)	预滴定至任意电流	17
环己烯, 4-乙烯基-环己烯	Br_2				16
二异丁烯	Br_2				17
1-十二碳烯	Br_2				17
1-己烯; 1,5-己二烯; 2,5-二甲基-1,5-己二烯; 2-甲基-1-庚烯; 2,6-二甲基-1-庚烯	Br_2				16
1-辛烯	Br_2				17
2,4,4-三甲基-1-戊烯; 2,3,3-三甲基-1-戊烯	Br_2				17
4-甲基-2-戊烯	Br_2				16
苯	H_2	HAc, PtO_2		恒压下	18
苯乙烯	Cl_2				19
萘	H_2				18
醇和酚					
乙二醇及二甘醇	I_2(外部电解产生)	取一份试液, 乙二醇被在 0.25mol·L^{-1} H_2SO_4 中过量的 $NaIO_4$ 选择性氧化; 未消耗的 $NaIO_4$ 为过量的 AsO_3^{3-} 所还原, 而最后未消耗的 AsO_3^{3-} 为 I_2 所滴定	目测法, 淀粉作指示剂	测定合成混合物中(6.10～10.09)mg 的乙二醇及 0.22mg 的二甘醇, 相对标准偏差分别为<0.9%及<1.0%	20
		取另一份试液, 乙二醇及二甘醇用在 3mol·L^{-1} H_2SO_4 中的过量 $K_2Cr_2O_7$ 所氧化, 未消耗的 $Cr_2O_7^{2-}$ 用内部产生的 Fe^{2+} 所滴定; 二甘醇之量由二次滴定差求算	邻二氮菲离子为指示剂		21
酚		pH=0～5	i_{Pt-Pt} (0.2～0.3) V	—	—
邻甲酚, 对甲酚	Br_2	pH=1～5, 0.1mol·L^{-1} HBr	i_{Pt-Pt} (0.3V)	测定(0.1～1.1) mg 误差±1%	19
酚(石油精炼废水中残留的)	Br_2	0.2mol·L^{-1}KBr+10^{-4} mol·L^{-1}HCl, 3 个阶段溴化酚 i=(0.1～0.2)mA	E_{Pt-Pt}(0.15V)	—	
含有氟, 氯或溴, 甲酰基乙酰基, 羧基或硝基的若干钝化酚	Br_2	水-乙酸-吡啶介质和 (0.1～0.4) mol·$L^{-1}$$Br^-$, 反应活动性由改变水、吡啶含量及溴离子浓度来控制	在 2cm²Pt 电极发生 3mA 电流, 采用 3100kΩ 电阻, 0.63V 极化电压, 纸速 30mm·min^{-1} 记录滴定曲线, 求终点	平均相对误差为 1.2%, 只有某些邻位取代酚不能定量滴定	22
对氨基酚	Ce^{4+}				23
	H^+		也可滴邻氨基酚		17
二羟基酚类以及各种药物中的抗坏血酸	Ag^+	I_2 溶于冰乙酸, 浓度为 40mmol·L^{-1}, 取 2ml, 加 10ml 冰乙酸及 8ml 水, 将欲测定的试样加入。Ag^+ 发生电极为 0.1mm(厚)×20mm×10mm 长方形银片, 用 Ag^+ 滴定过量碘氧化测定物所形成的 I^-	i_{Pt-Pt}	4μmol 酚类或抗坏血酸相对误差为 0.2%～2.8% 相对标准偏差为 0.2%～1% (对酚类); 相对误差为 0.9%(对标准抗坏血酸溶液) 而相对标准偏差 (药物制剂中抗坏血酸) 为 0.3%～0.9%	24

续表

被测定的物质	滴定方法				文献
	试剂	滴定的条件	终点	其他	
邻甲酚	Br_2	0.2mol·L^{-1}KBr,(0.08~0.1) mol·L^{-1}HCl	i_{Pt-Pt}		25
邻，间，对-甲酚	Br_2	KBr 和 HCl 溶液	电流法	测（2~100）μg 误差±0.5μg	
烷基酚类	Br_2	水-乙酸-吡啶及（0.1~0.4)mol·$L^{-1}Br^-$，由 NaBr 或 LiBr 提供，发生电流为 3mA	由滴定曲线决定终点。存在于指示电路中的极化电阻有决定性影响，采用 100kΩ，纸速 30mm·min^{-1}	单溴化的平均相对误差为±1.2%，全溴化的平均相对误差为±1.5%	22
对硝基酚	H_2				18
对甲基-氨基酚硫酸盐	Ce^{4+}				26
邻苯二酚	Br_2	0.01mol·L^{-1}HBr	i_{Pt-Pt} (0.3V)	测定误差±3%	19
间苯二酚	Br_2				
α-生育酚	V^{5+}	0.1mol·L^{-1} $VOSO_4$ 于 HAc 中电解产生 V^{5+}，在 C_2H_5OH-H_2SO_4 中进行滴定	i_{Pt-Pt}	(0.1~2) mg 的 α-生育酚相对偏差为 0.7%~4.3%。相对误差为 2.5%	27 28
醌类					
氢醌	Br_2 或 Cl_2	0.1mol·L^{-1}HBr 或 HCl	i_{Pt-Pt} (0.3V)	—	19
氢醌或醌	Sn^{2+}-Br_2	0.2mol·L^{-1}HCl,3mol·L^{-1} NaBr，0.2mol·L^{-1} $SnCl_4$	i_{Pt-Pt} (0.15V)	发生过量的 Sn^{2+} 并用 Br_2 反滴定	23
氢醌	Ce^{4+}	H_2SO_4，1mol·L^{-1} H_3PO_4	E[①]	—	26
氢醌	I_2	1%KI，磷酸盐缓冲溶液，pH8	E_{Pt-SCE}，i_{Pt-Pt} (0.15V)	测 mg 量，误差±1%	29
氢醌	Cl_2，Br_2,I_2	0.1mol·L^{-1}HCl，HBr，KI pH=7~8	电流法或电位法	测 0.11~1.1mg 误差±0.1%~0.3%	30
氢醌，2-甲基氢醌，2-氯氢醌，抗坏血酸	Ce^{4+}	在乙酸钾-乙酸介质中	双安培法铂电极		31
氢醌，4-氨基苯酚	Mn^{3+}	在 F^- 离子溶液中		直接滴定或返滴定法	32
氢醌，2-甲基氢醌、2-氯氢醌、抗坏血酸	Co^{3+}	在 KAc-HAc 介质中，恒电流 1.00mA	双安培法或电位法		33
氢醌、2-甲基氢醌、抗坏血酸	Ce^{4+}	在乙酸钾或乙酸钠介质中电流密度（0.25~0.50）mA/cm^2 玻碳电极	双安培法或双电位法		34
	Co^{3+}	0.2mol·L^{-1} $NaClO_4$-HAc	双安培法或电位法		35
羧酸类 （包括含羰基，酰基及酯）					
巯基乙酸	Hg^{2+}	$Na_2B_2O_7$ 缓冲液，pH9.2	E_{Hg-SCE} 预滴至 −0.2V	通 N_2 除 O_2	36
乙酰苯	H_2	95%C_2H_5OH，在 C 上的 10%Pd	—	恒压下	18
抗坏血酸	I_2	0.1mol·L^{-1}KI,0.6mol·L^{-1} NaCl，0.07mol·L^{-1} HCl	i_{Pt-Pt} (0.15V)	同 CO_2 饱和溶液	37
抗坏血酸	I_2	10%KI，0.01mol·L^{-1} HCl	i_{Pt-Pt}	测 1mg 误差±0.3%	38
抗坏血酸	I_2 或 Br_2	1mol·L^{-1} KI 或 KBr，0.8mol·$L^{-1}$$H_3PO_4$，$H_2O$	i_{Pt-Pt}	测（0.025~2）mg 误差<2μg	

续表

被测定的物质	滴定方法				文献
	试剂	滴定的条件	终点	其他	
(0.25～0.5)μmol 抗坏血酸	$Mo(CN)_8^{3-}$	乙酸缓冲液(68g)NaAc·$5H_2O$溶于水加浓HCl至所需pH，并以H_2O稀至1L，pH5（此时无O_2干扰），温度<20℃，$Mo(CN)_8^{3-}$为$7.5\times10^{-3}mol\cdot L^{-1}$	$E_{Pt\text{-}SCE}$(0.4～0.5)V 加入少量抗坏血酸预滴定	pH>10不适宜，因形成的脱氢抗坏血酸会部分氧化和$Mo(CN)_8^{3-}$部分分解：$Mo(CN)_8^{3-}+2OH^-$——$\frac{1}{2}O_2+H_2O+Mo(CN)_8^{4-}$	39
丁酸	OH^-				40
丁酰苯（丙基-苯基甲酮）	H_2				18
肉桂酸（苯基丙烯-27-酸）	H_2				18
	BrCl	电解质溶液每升含NaBr10g，$HgCl_2$ 60g，浓HCl40ml，石墨电极	$i_{Pt\text{-}Pt}$(0.2V)	(10～150)μg，(1～15)μg，均可滴定，滴定前去氧	41
氨基丁酸	BrO^-，ClO_4^-	NaCl或NaBr的碳酸盐溶液，pH8.3	$E_{Pt\text{-}SCE}$	—	42
安息香酸	OH^-	$1mol\cdot L^{-1}KCl$	玻璃电极pH计		43
	OH^-	$0.02mol\cdot L^{-1}LiCl$，80%异丙醇	$E_{Sb\text{-}Ag\cdot AgCl}$	测2.7mg误差±3.8%	30
EDTA，EGTA，反式-1,2-二氨基-环己烷四乙酸，二乙醇三胺五乙酸，三乙醇四胺六乙酸	Hg^{2+}	pH≈8	$E_{Hg\text{-}SCE}$	测定≥5μmol的氨基多羧酸相对误差<1%	44，45
EDTA	Bi^{3+}	用含1.2%的Bi汞齐化铋电极产生Bi^{3+}，$2mol\cdot L^{-1}$ H_2SO_4作支持电解质	—	用旋转Pt副电极	--
EDTA	Bi^{3+}	pH1.3的无氧$HClO_4$，稀的铋汞齐（$0.2mol\cdot L^{-1}$），$i=0.35mA$，电位为-0.6V	—	通氮	-
	Ca^{2+}	离子交换膜	-		--
$10^{-6}mol\cdot L^{-1}$EDTA	Pb^{2+}	$0.1mol\cdot L^{-1}HCl$，$HClO_4$用KOH调至pH3.5，$0.03mol\cdot L^{-1}$Pb汞齐，$i=0.25mA$，电位-1.2V	A_{242}	通氮除氧	46
芥酸	Cl_2	(0.2～1.2) $mol\cdot L^{-1}HCl$，80%～90%HAc	$i_{Pt\text{-}Pt}$(0.36V)		--
富马酸	H_2				18
油酸，甲酯	Br_2	$0.5mol\cdot L^{-1}HBr$，85%～89%，HAc	$i_{Pt\text{-}Pt}$(0.3V)	苯乙烯不干扰	19
	Cl_2	$1.2mol\cdot L^{-1}HCl$，80% HAc	$i_{Pt\text{-}Pt}$(0.35V)	苯乙烯滴定	19
草酸	Ce^{4+}-Fe^{2+}				
	Ag^{2+}	HNO_3	$i_{Pt\text{-}Pt}$(0.075V)	预氧化的指示电极，在目标终点后插入	36
	Mn^{3+}	H_2SO_4	E②亚铁二氮杂菲		--
	OH^-				47
	Ag^{2+}	(4～6) $mol\cdot L^{-1}HNO_3$，$0.1mol\cdot L^{-1}AgNO_3$，0℃进行	电位法或电流法	测(2.3～9)mg，误差±0.1%	48
	MnO_4^-	(1.5～2) $mol\cdot L^{-1}$ H_2SO_4，(0.025～0.45)$mol\cdot L^{-1}MnSO_4$，30℃	化学指示剂	测(2～9.2)mg，误差±0.1%	49
草酸盐	Mn^{3+}	$0.2mol\cdot L^{-1}$ $MnSO_4$，$0.1mol\cdot L^{-1}NH_4Fe(SO_4)_2$，$3mol\cdot L^{-1}H_2SO_4$，60℃	$E_{Pt\text{-}NCE}$	测(0.35～2.8)mg误差±1%	50

续表

被测定的物质	滴定方法				文献
	试剂	滴定的条件	终点	其他	
乙酸	OH^-	5ml异丙醇(70%)，0.4ml试液，加1滴0.1mol·L^{-1} LiCl	玻璃电极-(Ag·AgCl)电极，pH计	测(0.05～0.12)mg，误差±3%	40
	OH^-	丙酮+水为85+15，加适量$NaClO_4$	电流法或电位法	测1mmol	—
乙酸钠	H^+	无水乙酸和乙酸混合液(6+1)，0.1mol·L^{-1} $NaClO_4$	玻璃电极-Hg·$Hg(Ac)_2$，pH计	平均误差0.2%	51
对氨基苯酸	Br_2	10%KBr，15%H_2SO_4	电流法	误差±6%	52
	OH^-	0.02mol·L^{-1}LiCl，80%异丙醇	$E_{Sb-Ag \cdot AgCl}$	测5.6mg误差±3.7%	30
邻苯二(甲)酰环中的2-苯基-1,3-茚满二酮衍生物，通式：	Br_2	在5%HAc-0.2mol·L^{-1} KBr介质中电解产生Br_2，i=1.04mA	E_{pt-pt}，5μA极化	对化合物具有：Rn=H和R′n=5-OCH_3，4-OH和5-OCH_3或4-OH及5-OH测定的相对误差为±2%	—
对硝基苯酚苯甲酸、抗坏血酸	碱-醇离子 OH^--RO^-	四乙基溴化铵作为支持电解质，异丙醇为非水溶剂电极反应机构：$2ROH+2e \longrightarrow 2RO^-+H_2$ $2H_2O$(痕量)$+2e \longrightarrow 2OH^-+H_2$ 采用真空管线路恒电流发生器(200V，100mA)	$E_{玻璃-SCE}$电位突跃为终点	5mg苯甲酸10次滴定结果范围为5.148～4.958，标准偏差为0.062mg，按平均计为(5.006±0.049)mg的95%可信限度	53
邻苯二酸盐	H^+	$(CH_3CO)_2O$-HAc(6+1)介质中0.1mol·L^{-1} $NaClO_4$	E③	预滴定碱性杂质	23
丙酸	OH^-				—
水杨酸	Br_2-Cu^+	0.3mol·L^{-1}HCl，0.05mol·$L^{-1}$$CuSO_4$，0.1mol·$L^{-1}$KBr	i_{Pt-Pt}(0.25V)	发生过量Br_2，2min后，发生Cu^+	—
石油产物中的酸(草酸，棕榈酸，乙二酸，磺基水杨酸，氨基磺酸)	—	—	光度法	—	54
含氮、硫及其他杂原子的有机化合物					
苯胺	Br_2-Cu^+	1mol·L^{-1}HCl，0.1mol·L^{-1} NaBr，0.02mol·L^{-1} $CuSO_4$	i_{Pt-Pt}(0.2V)	发生过量Br_2 1min后，用Cu^+滴定至参比指示电流	55
苄胺	H^+	CH_3CN中的0.05mol·$L^{-1}$$LiClO_4$·$3H_2O$	$E_{玻璃-SCE}$，E④	-	17
RNO和共存的RNO_2(R为芳基)	Ti^{3+}，Cr^{3+}	从0.05mol·L^{-1}EDTA缓冲以Ac-HNO_3(pH3.9)中的Ti^{4+}，在Hg阴极上0.37V产生Ti^{3+}测定RNO；RNO+RNO_2总量用Cr^{2+}滴定，RNO_2用差量法测定	电位法	在有≤10.1×10^{-5} molRNO_2存在时测定(1.000～1.162)×10^{-5}mol RNO时，相对误差为(0.8～1.1)%，在存在有1.050×10^{-5}或1.225×10^{-5} mol，RNO，0.16×10^{-5}或5.125×10^{-5} mol RNO_2测定的相对误差为1%	21

续表

被测定的物质	滴定方法				文献
	试剂	滴定的条件	终点	其他	
硝基苯	$C_6H_5C_6H_4^-$	0.1mol·L^{-1} $C_6H_5C_6H_5$，四丁基溴化铵	电位法	测1.5mg误差±0.7%	56
硝基甲烷	$C_6H_5C_6H_4^-$	0.1mol·L^{-1} $C_6H_5C_6H_5$，四丁基溴化铵	电位法	测(2～5)mg，误差1.4%	56
磺胺	Br_2	4%KBr和HCl，pH=2～2.5	电位法	测1mg，误差±0.2%	
芳香硝基化合物	Cr^{2+}			(0.2～0.5)μmol误差约1%	57
三乙醇胺，吡啶，8-羟基喹啉苯胺，丁胺，哌啶		$(CH_3)_2CO$为溶剂	电位法	误差<1.21%	54
2,4-二氨基甲苯	Br_2-Cu^+	0.2mol·$L^{-1}$$CuSO_4$，2mol·$L^{-1}$HCl，0.2mol·$L^{-1}$KBr	双安培法	以Cu^+返滴定过量Br_2	58
3,3′-二甲基联苯胺，1-奈胺，联苯胺	Br_2-As^{3+}	1mol·L^{-1}HCl，0.1mol·L^{-1} KBr，0.005mol·L^{-1} As^{3+}	双安培法	以Br_2返滴定过量的As^{3+}	58
联胺，卤化物，硫脲，苯乙烯，苯酚，氢醌，甲苯酚	I^+	PhI-4-$IC_6H_4NO_2$ 在0.2mol $HClO_4$/L HOAc中	—	—	59
三乙胺，α,α′-二吡啶，吡啶，2,4,6-三甲基吡啶，8-羟基喹啉，喹啉，三乙醇胺	CH_3CO^+	$(CH_3CO_2)_2O$溶剂或$(CH_3CO)_2O$/HAc	光度法或电位法	—	60
溴化四甲铵，溴化四乙铵，溴化十六铵	Ag^+				54
C_8-C_{25}脂肪胺	Cl_2	1.0mol·L^{-1}KCl，(0.5～1.5) mol·L^{-1}HAc	电流法，(0.4～0.5) V		61
卤化物(I^-，Cl^-，Br^-)	I^+	$C_{1\sim4}$烷基碘在0.2mol·$L^{-1}$$HClO_4$中，Pt电极，(1.8～2.3) V			61
磺胺噻唑，磺胺二甲嘧啶，磺胺二甲基嘧啶，磺胺二甲噁唑		0.25mol·L^{-1} $NaClO_4$，$(CH_3)_2CO$介质中		(1.81～1.91) mg (64.72～70.81) mg相对标准偏差<1.0%	62
硫醇，联氨	I	甲醇存在的KAc溶液		误差<±2%	63
半胱氨酸，环己硫醇	卤素	CH_3OH，HAc. DMF，CH_3CN或吡啶-水溶液中3.8mA·cm^{-2}			64
半胱氨酸，2-硫尿嘧啶，6-巯基嘌呤，6-硫代鸟嘌呤	I_2，Br_2	甲醇介质中			65
丙硫醇，丁硫醇，2-巯基乙醇，2-巯基丙酸，甲基巯乙醇酸盐，庚硫醇，p-甲苯硫酚	H^+	在乙酸-乙酸酐(1+6)介质中			66
组氨酸	Br_2	0.05mol·L^{-1} KBr中pH4.58～5.29，Pt电极	电位法	相对误差-6.8%	67
棉酚	Br_2	0.1mol·L^{-1}KCl，50%乙酸30%乙醇溶液	双电流法		67
酸性铬蓝K、亚甲蓝	Ti^{3+}	0.2mol·L^{-1}柠檬酸钠，0.6mol·L^{-1}三乙醇胺，0.01mol·L^{-1} Mn^{2+}，0.1mol·L^{-1} $TiCl_4$，pH=2～3		相对偏差<0.7%	68

续表

被测定的物质	滴定方法				文献
	试剂	滴定的条件	终点	其他	
芳香族亚硝基化合物对亚硝基苯胺，对亚硝基酚，2-氯-4-亚硝基酚，3-甲基-4-亚硝基酚，2,6-二甲基-4-亚硝基酚，2,5-二甲基-4-亚硝基酚	Ti^{3+}	$TiCl_4$ 3.6×10^{-4} mol·L^{-1}，0.05mol·L^{-1} EDTA，0.8mol·L^{-1} NaAc，0.6mol·L^{-1} HNO_3，pH3.9，Hg 池阴极 50.3cm^2，Pt 阳极置于阳极室。用烧结玻璃圆盘隔开，i=0.8mA，电解时间 100s，氧化还原反应为：$TiOY^{-2}+2H^++2e \rightleftharpoons TiY^-+H_2O$	$E_{滴Hg-SCE}$ (0.5cm^2)	$TiCl_4$ 溶于 EDTA 较慢，室温，2天，80℃为 1.5h；测定(1.150，1.029，1.000，1.036，1.026，1.013)×10^{-5}mol·L^{-1}，平均误差分别为：−0.8，−0.1，+0.2，−0.3，+0.3，−1.2	1
微量的芳香族、杂环、脂环及脂肪族硝基化合物	$TiCl_3$ 及费希尔试剂	$TiCl_3$ 由二甲替甲酰胺中 $TiCl_4$ 溶液在 Hg 阴极上电解产生、试样(3～10)mg 用 $TiCl_3$ 在有吡啶存在的二甲替甲酰胺中，在氩气氛下恒定搅拌 3min 使之还原，反应为：$6TiCl_3+RNO_2+6HCl \rightleftharpoons 6TiCl_4+RNH_2+2H_2O$ 除去过量的 $TiCl_3$（用 C_6H_6 中的 Br_2 滴定），然后用费希尔试剂滴定溶液中产生的水	i_{Pt-Pt}	结果应校正以空白和溴溶液中的水	1
有机物质的氮	BrO^-	(3～20) mg 含 0.1%～1%N 的试样用 $KHSO_4$ 在封固安瓿中热至（550～600）℃使之熔融而矿物化，熔融物中的胺氮在含硼酸盐缓冲液的 KBr 溶液中库仑测定。BrO^- 系在 Pt 电极恒电流产生	i_{Pt-Pt}	SO_2 的干扰，可将酸化过的熔融物溶液煮沸以消除对测定 1.5%～4% 的 N，标准偏差为 0.04%，10 次测定需 1h	1
有机化合物中及硝化了的丁二烯-苯乙烯橡胶中的硝基和亚硝基	用外部产生的 Ti^{3+}	最适宜的测定介质为(1+1) 乙醇-$CHCl_3$ 过量的 Ti^{3+} 用测量过的一定量的 $NH_4Fe(SO_4)_2$ 与之作用，过量的 Fe^{3+} 在 NH_4SCN 存在下库仑滴定	—	硝基及亚硝基二者在柠檬酸钾缓冲液中能与 Fe^{3+} 定量反应然而 ≥6mol·L^{-1} HCl 中，只有亚硝基和 Ti^{3+} 反应因而可选择性测定—NO_2 及—NO，对测定 1.94%～19.98% —NO 和 23.12%～54.74%的—NO_2，相对标准偏差分别为 ≤0.008 和 ≤0.009	1
环己胺（仲胺）	Hg^{2+}	0.5mol·L^{-1} $NaClO_4$·H_2O，25%CS_2，75% CH_3COCH_3	E_{Hg-SCE}	预滴定至 −0.200V；用 N_2 除去 O_2，滴定前用水杨醛与伯胺反应	1
胱氨酸（双巯丙氨酸）	Hg^{2+}				
半胱氨酸-胱氨酸	Br_2	Pt 电极，pH=3.0～4.0 及（0.05～0.5）mol·L^{-1} KBr，i 为（1.0～10.0）mA 能产生 100%Br_2 并测定两种组分	—	可测定（100～1000）μg 的氨基酸（2.1×10^{-5}～2.1×10^{-4}）mol·L^{-1}胱氨酸	1
	I_2	取另一份，用电解产生 I_2 滴半胱氨酸，从而差示测定两者	i_{Pt-Pt}	(4.1×10^{-5}～4.1×10^{-4})mol·L^{-1}半胱氨酸 和 Br_2 及 I_2 作用的杂质用纸色谱法在测定氨基酸前事先分离	—
二乙基胺，二丙基胺，二丁基胺	Hg^{2+}				36

续表

被测定的物质	滴定方法				文献
	试剂	滴定的条件	终点	其他	
1,3-二苯胍肼,甲基-肼(H_2SO_4),苯肼(HCl);1-苯基-2-异丙基-肼(HCl)	H^+				17
	Br_2	HAc,CH_3OH,Hg(Ac)$_2$,KBr	$i_{Pt\text{-}Pt}$(0.2V)	见文献	1
1,1-二甲基-肼;1,1-二苯基-肼(HCl);1-(邻甲氧基)苯基-2-异-丙基-肼(HCl);乙酸酰肼(乙酰肼);草酸酰肼					
肼	Br_2	可用内部电流源,Pt和石墨阳极,Pt阴极,0.2mol·L^{-1}KBr+10^{-4}mol·L^{-1}HCl	$E_{Pt\text{-}Pt}$(0.15V)	—	—
靛蓝胭脂红(酸性靛蓝)	$S_2O_4^{2-}$	HAc缓冲液,pH4	A=610nm		1
异菸酸,酰肼	Br_2	0.3mol·L^{-1}HCl	$i_{Pt\text{-}Pt}$(0.3V) $E_{Pt\text{-}SCE}$	—	—
亚甲基蓝	$S_2O_4^{2-}$				69
吗啉(1,4-氧氮杂环己烷)	Hg^{2+}				36
1-萘胺	H^+	0.05mol·$L^{-1}$$LiClO_4$·$3H_2O$0.01mol·$L^{-1}$氢醌 CH_3CN	E④	—	1
2-萘胺	Ce^{4+}-Fe^{2+}	>3mol·L^{-1} H_2SO_4,0.1mol·$L^{-1}$$H_3PO_4$	$E_{Pt\text{-}SCE}$ $E_{Pt\text{-}Hg.Hg_2SO_4}$		1
核苷酸的溴化库仑测定胞嘧啶腺碱及尿嘧啶化合物	Br_2(0.024μmol·ml^{-1}溴)	常用电解质溶液:pH5.75磷酸盐;(0.1mol·L^{-1} NaH_2PO_4,0.01mol·L^{-1} Na_2HPO_4),pH4.6磷酸盐(0.1mol·$L^{-1}$$NaH_2PO_4$),pH4.6乙酸盐(0.25mol·$L^{-1}$HAc+NaOH)所有电解质溶液均为含0.15mol·L^{-1}KBr,在已知恒电流下电解产生Br_2直至指示器电流为20.0μA	$E_{Pt\text{-}Pt}$(0.25V)	本法相对标准偏差为0.3%~1%嘧啶核苷酸在有>100倍过量的腺嘌呤及其核苷,核苷酸存在时,测定误差很小,甚至可忽略	1
邻苯二胺	H^+				
吡啶	H^+				
8-羟基喹啉	Br_2	0.2mol·L^{-1} NaBr,(0.001~0.0001)mol·L^{-1}HCl	$i_{Pt\text{-}Pt}$(0.25V)	(0.4~4)mg8-羟基喹啉用于滴定	1
	Br_2	NaBr溶液	电位法	测微量	70
	Br_2	0.1mol·L^{-1}HCl,0.5mol·L^{-1}NaBr	电流法	测(1~2)mg	71
邻甲苯胺;对甲苯胺	H^+				
三乙胺	H^+				
丁硫醇(和其他硫醇)	Ag^+	C_6H_6,C_2H_5OH,NH_3,NH_4NO_3	$i_{Au\text{-}Pt}$(0.25V)	—	
二硫化物	Br_2				
硫醚,噻吩(硫(杂)茂)	Br_2				72
硫二甘醇(2,2-二羟基二乙硫)	Br_2	50%HAc	$i_{Pt\text{-}Pt}$(0.3V) $E_{Pt\text{-}SCE}$	—	72
硫脲	Hg^{2+}	0.03mol·$L^{-1}$$H_2SO_4$,0.1mol·$L^{-1}$$K_2SO_4$	$i_{Hg\text{-}Hg}$(0.01~0.03V)	用N_2除去O_2	1
	Ag^+	加过量饱和的AgBr于浓NH_3中,温热(60~70)℃至无NH_3味,加$HClO_4$,滴定Br^-	$E_{Ag\text{-}SCE}$	避免光照	1

续表

被测定的物质	滴定方法				文献
	试剂	滴定的条件	终点	其他	
硫脲	Br_2	硼砂-KH_2PO_4 缓冲溶液，pH5.8，含 2%KBr	E_{Au-SCE}	测定（0.11～0.75）mg 和>1mg，平均误差分别为 0.1%～（0.5% 和 0.06%）	1
	Hg^+	15ml 0.1mol · $L^{-1}H_2SO_4$，5ml 0.5mol · $L^{-1}K_2SO_4$	电流法	—	73

① $E_{Pt-Pb(Hg),PbSO_4,2mol \cdot L^{-1}H_2SO_4}$（+1.25V）。② $E_{Pt-Hg,Hg_2SO_4,H_2SO_4}$亚铁二氮杂菲。③ $E_{玻璃-Hg,HgCH_3COO,CH_3COOH,NaClO_4}$。④ $E_{玻璃-Ag/AgCl}$饱和 LiCl · CH_3CN。

第四节　控制电位库仑分析法

表 3-7 和表 3-8 分别是控制电位库仑分析法测定无机物质和有机物质的应用。表 3-7 按被测物质的英文字母顺序编排，表 2-8 以被测物质所含官能团分类汇编。表内某些符号及写法的意义如下所示。

第三栏：

E_{we}　工作电极电位，单位 V。

−1.45　在−1.45V 进行电解期间积分电流。

PESE；−0.1　在−0.1V 预电解支持电解质，除去空气后，加入试样并在相同的电位下进行电解期间电流积分。

PESE −0.6；−0.24　在−0.6V 预电解支持电解质，除去空气后，加入试样，并在−0.24V进行电解期间电流积分。

PESE −0.7；PES−0.24；−0.35　在−0.7V 预电解支持电解质，加入试样，并在−0.24V电解混合物；然后在−0.35V 进行电解期间电流积分。

PESE；PES−0.95；−1.20　在−1.20V 预电解支持电解质，加入试样，并在−0.95V 电解混合物，然后在−1.20V 进行电解期间电流积分。

第四栏：

此栏是关于电极和所用电池的知识，电极以工作电极，参比电极，辅助电极顺序排列。

Hg，SCE ‖ Pt　表示采用隔膜型电池，一室中用汞工作电极和饱和甘汞电极，另一室中为铂辅助电极，去极剂（如 $N_2H_4 \cdot 2HCl$）常常加在辅助电极室中。

Pt-Ag 和 Ag-Hg　分别指铂电极镀以银和银电极镀以汞。

第七栏：

此栏为有关平均误差，它与化学过程和所涉及的各种背景校正的数量有关，也常常受到所用电流积分装置的准确度和精密度的限制，因此在这一栏内还列出“电流积分方法”，其符号意义分别为：

Ag　银库仑计；

CR　电流记录（记录电流-时间曲线的图解积分或定时的测量电流，建立了 $\lg i = \lg i^{\circ} - Kt$ 形式的一个方程，并以方程式 $Q = i^{\circ}/2.303K$ 来计算电流积分 Q）；

Cu　铜库仑计；

EI　电子积分器；

G　气体积分计；

MI　机械积分。

表 3-7 测定无机物质的控制电位库仑分析法[1,4]

被测定的物质	支持电解质	$E_{we}^{①}$/V	电极	n	范围	平均误差/%	干扰情况	注解
Ag^{+}	0.05mol·L^{-1} H_2SO_4 或 K_2SO_4	PES-0.1 扫描从 0.0 到 +1.0	Pt 或 Hg,SCE	−1	(0.0005～0.01)μg/(0.02～25)ml	2,CR	—	阳极溶出，扫描速率为 0.05V·s^{-1}
	2.4mol·L^{-1} $HClO_4$	+0.15	Pt,SCE,Pt	1	大约 60mg	0.1,EI	—	
三元合金中 Ag,Cd,In 连续测定	称出一定量金属溶于最少量的(1+1)HNO_3 中稀释至一定体积使 pH<5,以阻止 In 的水解，取出一部分样品溶液(约合 3mgIn,1mgCd,20mgAg)加到 10ml 三次蒸馏的汞中，加 40ml 1mol·L^{-1} $HClO_4$ 为支持电解质测定 Ag,Cd 后加入一计算过体积的 1mol·L^{-1}NaI 溶液，使 I^-/In 摩尔比为(10～12):1	PESE, −0.64±0.0 Ag^+→Ag(Hg)(<15min)然后在 −0.63,	Hg,SCE, Pt 丝(0.4mm)	1	约(1～20)mgAg	±0.1%	NO_3^-应用 $HClO_4$ 发烟除去	
		Cd^{2+}→Cd(Hg)(<15min)		2	(1～3)mgCd	±0.01%～±0.02%		
		−0.615 In^{3+}→In(Hg)(<35min)		3	(1～10)mgIn	±0.03%～±0.04%,EI		
镅化学氧化至 Am^{6+} 然后库仑滴定还原至 Am^{5+}	取一份含有 400μg 镅的溶液并使在 10ml 的溶液中含有(0.05～0.20)mol·L^{-1} HNO_3 0.02%$AgNO_3$ 2 滴，0.5ml 1mol·L^{-1}过二硫酸铵，用水稀释至大约 10ml，加热(10～20)min，冷至室温，并再用水调节至 10ml	PESE1.6(15min)然后 1.05 < 10min 降至恒值	Pt 网,SCE,Pt	1 从 Am^{6+}→Am^{5+}	(0.4～1.3)mg	百分之零点几范围 EI	—	电解其间用氩通过溶液冲洗以除去氧，Pt 网控制电极(1×6cm45-筛孔)刚好插于一称量瓶的内壁
微克量级镅[243](Am^{3+})	0.1mol·L^{-1} $LiClO_4$-0.05mol·L^{-1} Na_2CO_3pH=10.0～11.5	$E_C^{\ominus}$=0.118MSC② (对 SCE)=0.420(包括接界电位)	CGE(传导玻璃电极)Hg/Hg_2SO_4	72	30μg	1.5%	大多数的离子干扰，Pu,Np 在近 Am^{3+}-Am^{5+} 处还原，Fe 能沉淀并清除 Am，从放射性元素所得的射解作用产物也有干扰，SO_4^{2-} 产生阳极移动，F^- 侵蚀玻璃表面，Cl^- 或 NO_3^- 在 0.01mol·L^{-1}时不干扰，Am^{5+}～Am^{6+} 的氧化及 Am^{6+} 的被水解均须加校正	方法限制于纯溶液

续表

被测定的物质	支持电解质	$E_{we}^{①}$/V	电极	n	范围	平均误差/%	干扰情况	注解
As^{3+}	1mol·L^{-1} H_2SO_4	+1.0 到 +1.2	Pt,SCE‖Pt	−2	(15~85)mg/100ml	1~2,CR	干扰:Sb^{3+}(制止 As 的氧化)	在 pH＞1.8 时＜100%电流效率
Au^{3+}	1mol·L^{-1} NaOH	—	Pt,SCE‖Pt	−2	—	CR	不干扰:Sb^{3+}	—
	1mol·L^{-1} HCl	PES+0.75;+0.45	Pt,SCE‖Pt	3	(0.01~25)mg/5ml	对 40μg 为 0.5(σ③=1.4%)	干扰:Br^-,CN^-,Fe^{3+},＞1M HNO_3 Pu^{3+},Ru 不干扰:Ag^+,Ac^-,F^-,Hg^{2+},PO_4^{3-},Pb^{2+},Pd^{2+},SO_4^{2-},强氧化剂	沉积的 Au 可以在 +1.2V 阳极溶出
Bi^{3+}	0.4mol·L^{-1} $Na_2C_4H_4O_6$,0.1mol·L^{-1} $NaHC_4H_4O_6$,0.2mol·L^{-1} NaCl	PESE−0.7;PES −0.24;−0.35	Hg,SCE‖Ag	3	(10~100)mg/50ml	7~0.7,G	不干扰:Cu^{2+}	—
Br^-	0.1mol·L^{-1} NaAc,0.1mol·L^{-1} HAc	±0.16±0.05	Pt-Ag,SCE,Pt	−1	(0.5~200)mg/220ml	2~0.05,G	不干扰:I^-在 pH5 存在有 5%$Ba(NO_3)_2$ 时	亦可用库仑重量法分析 Br^-和 Cl^-的混合物
	CH_3OH 水溶液中的 0.2mol·L^{-1} KNO_3	±0.0	Ag,SCE,Pt	−1	(20~60)mg	3~1	—	—
Cd^{2+}	0.1mol·L^{-1} KCl	PES-,扫描从 −1.0 到 −0.3	Pt-Hg 或 Ag-Hg SCE	−2	1×10^{-6}mol·L^{-1}60ml	7,CR	—	阳极溶出,扫描速率为 0.02V·s^{-1}
	0.1mol·L^{-1} KCl	PES−0.5,−0.7	Hg,SCE,Ag	2	大约 100μg	—	不干扰:Pb^{2+}	—
	1mol·L^{-1} KCl		Hg,SCE,Ag	2	(20~200)mg	0.9,G	—	库仑重量法分析 Cd 和 Zn 混合物
Cu^{2+}	0.1mol·L^{-1} NH_3-NH_4NO_3	−0.05	Pt,SCE‖Pt		1mg	+0.1%~1.5%		工作电极为涂汞 Pt 网阴极
Zn^{2+}	pH10					0.1%~0.4%		
Ca^{2+}	(用 Hg^{2+}-DTDA 的间接法)					+0.5%~+1.3%		
Cl^-	0.1mol·L^{-1} NaAc 0.1mol·L^{-1} HAc	+0.25±0.01	Pt-Ag,SCE,Pt	−1	(0.25~80)mg/220ml	4G~0.1,Ag	不干扰:I^-在 pH 为 5 存在有 5%$Ba(NO_3)_2$ 时	亦可用库仑重量法分析 Cl^-和 Br^-的混合物
	CH_3OH 水溶液中的 0.2mol·L^{-1} KNO_3	+0.2	Ag,SCE,Pt	−1	(20~60)mg	3~1	—	

续表

被测定的物质	支持电解质	$E^{①}_{we}$/V	电极	n	范围	平均误差/%	干扰情况	注解
Co^{2+}	1mol·L^{-1}吡啶,0.3mol·L^{-1} HCl 0.2mol·L^{-1} N_2H_4·H_2SO_4,pH7	PESE, PES −0.95; −1.20	Hg,SCE ‖ Ag	2	(20～100)mg	2～0.4,G	不干扰:Ni^{2+}	在 pH<6.4 有较大误差
	1mol·L^{-1} NH_3,1mol·L^{-1} NH_4Cl	PES−1.10; −1.45	Hg,SCE ‖ Pt	2	(60～90)mg	0.2,MI	干扰:Zn,不干扰:Cu,Ni	—
Cr^{3+} 或 Cr^{6+}	6mol·L^{-1} HCl	PES−1.1,更换 Hg,然后于−0.8;−0.4	Hg,SCE ‖ Pt	−1	5μg～50mg/60ml	1～0.1,MI	干扰:Re,Se,Te,V,W^{6+} 不干扰:碱金属和碱土金属,Ag,Al,As^{5+},Bi,Cd,Ce,Co,Cu,Fe,Hg,In,Mn,Mo(应用校正)Ni,Pb,Sb,Sn,Ti,Tl,U,Zn	不存在 U 时,省去在−0.8V 时的 PES
Cr^{6+}	含有 NaI 的 0.5mol·L^{-1} H_2SO_4	+0.1	Pt,SCE ‖ Pt	3	大约 1.7g	0.06,EI	—	—
	0.3mol·L^{-1} HCl,NaAc,pH4	−0.3	Hg,SCE,Ag	3	—	0.2mg	不干扰:钢的组分	—
Cu^{2+}	1mol·L^{-1} NH_3,1mol·L^{-1} NH_4Cl	PESE;−0.75	Hg,SCE ‖ Pt	2	(20～200)mg/(100～150)ml	0.1,MI	—	—
	1mol·L^{-1} HCl	PESE;−0.1	Hg,SCE ‖ Pt	1	(60～600)mg/(100～150)ml	<0.1,MI	—	—
		PESE;−0.5	Hg,Ag-AgCl ‖ Pt	2	(60～300)mg/(100～150)ml	<0.1,MI	—	—
	1mol·L^{-1} KCl,1mol·L^{-1} HCl	−0.4	Hg,SCE,Pt	2	0.25×10^{-3} mol·L^{-1}	0.2	—	—
	0.5mol·L^{-1}柠檬酸钠,pH5.5	—	Hg,SCE,Pt	2	—	—	—	吸收库仑计
	1mol·L^{-1} $HClO_4$	PESE;−0.5	Hg,SCE, ‖ C	2	(60～600)mg/(100～150)ml	0.1,MI	—	—
	2.4mol·L^{-1} $HClO_4$	−0.2	Pt,SCE ‖ Pt	2	—	— EI	—	—
	0.5mol·L^{-1} H_2OS_4	(PESE);从−0.3到−0.5	Hg,SCE ‖ Pt(或 C)	2	(0.1～300)mg/(5～150)ml	0.4～0.1,MI 和 EI	—	—
		PES−0.25;+0.175	Hg,Ag-AgCl ‖ Pt	−2	(0.1～5)mg/5ml	0.1,EI	不干扰:U	—
	0.8mol·L^{-1} Na_2SO_4 0.05mol·L^{-1} H_2SO_4	−0.2	Pt,SCE ‖ Pt	2	2.7mg	1～0.3,EI	不干扰:Ni^{2+}	—

续表

被测定的物质	支持电解质	$E_{we}^{①}$/V	电极	n	范围	平均误差/%	干扰情况	注解
Cu^{2+}	0.4mol·L^{-1} $Na_2C_4H_4O_6$, 0.1mol·L^{-1} $NaHC_4H_4O_6$ 0.2mol·L^{-1} NaCl	PESE−0.6; −0.24	Hg,SCE,Ag	2	(0.01～75) mg/50ml	5～0.5,G	不干扰:(10～100)mg Bi^{3+}	—
	Cu/0.05mol·L^{-1} H_2SO_4, 1mol·L^{-1} $CdSO_4$/Cd 汞齐	—	—	2	—	—	—	内电解
Eu^{3+}	新配制的在纯 CH_3OH 的 0.1mol·$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NBr$	PESE;−1.2	Hg,Ag-AgBr ‖Ag	1	(0.07～3)mg	1～0.03	干扰:大量 Yb^{3+}	Yb^{3+}亦可定量地还原
	0.1mol·L^{-1} HCl	PES −0.9; −0.1	Hg,Ag-AgCl ‖Pt	−1	(1～10)mg	0.1,EI	干扰:$SO_4^{=}$ > 0.016 mol·$L^{-1}$$HNO_3$ 不干扰:Al,Ca,Ce 痕量的 Fe,Gd,La,Si,Y,Yb	
	0.1mol·L^{-1} $HClO_4$	PES −0.9 −0.1	Hg,Ag-AgCl ‖Pt	−1	8mg	0.2,EI	—	在还原期间[→Eu^{2+}]电流效率100%
	0.5mol·L^{-1} H_2SO_4	−0.9	Hg,Ag-AgCl ‖Pt	1	—	—	—	—
	2mol·L^{-1} $MgSO_4$	—	Hg,Ag-AgCl ‖Pt	1	≥10mg	−EI	—	"定量,100%电流效率"
Fe^{2+}	1mol·L^{-1} H_2SO_4	从+0.9到1.0	Pt,SCE‖Pt	−1	(14～26)mg/100ml	1～2,CR	—	—
Fe^{3+}	0.2mol·L^{-1} $HClO_4$, 0.008mol·$L^{-1}$$Ce^{3+}$	扫描从+0.8到+0.2	Au,SCE, —④	1	(0.025～5) μg/5ml	对 5μg 为 0.4,CR	干扰:(假使 Ag/Fe≥10),F^-,Hg,PO_4^{3-},Pd,Pt,Pu,Ru, 不干扰:Au,Cl^-,Cu,NO_3^-,Np,Pb,SO_4^{2-}	—
$Fe(CN)_6^{-3}$	0.025mol·L^{-1} HAc NaAc,pH5	+0.22	Pt,SCE‖Pt-Ag	1	(20～50)mg $K_3Fe(CN)_6$	0.2,G	干扰:Cl^-	—
$Fe(CN)_6^{-4}$	0.2mol·L^{-1} HAc + NaAc pH5	PESE: +0.320	Ag,SCE‖Pt	−1	(35～70)mg/100ml	0.6,G	干扰:Cl^-和生成不溶性 Ag 盐的其他阴离子	—
H_2O_2	1mol·L^{-1}过氯酸钠,碘化钠和盐酸溶液中 I^- 为 0.1mol·L^{-1},pH=0		旋转 Pt 电极	2	(0.001～1) mg	±0.1,EI(平均误差指对质量>3μg 的试样准确度优于±0.1%而言)	—	分析时间(3～7)min,在酸性溶液中过氧化氢和碘化物间的反应为:$H_2O_2 + 2H^+ + 2I^- \rightleftharpoons I_2 + 2H_2O$

续表

被测定的物质	支持电解质	$E^{\ominus}_{we}$/V	电极	n	范围	平均误差/%	干扰情况	注解
I^-	Pt/2%KNO_3 水溶液 ‖ H_2SO_4-PbO_2 糊状物	—	—	−1	(30～100)μg	<3	—	内电解
Mn^{2+}	1mol・L^{-1} NaCN	PESE；PES −1.0；−1.50	Hg,SCE ‖ Pt	1	(1～25)mg	大约 1,MI	—	需要加以背景校正
Mn	0.25mol・L^{-1} Na_4P_2O，pH=2.0±0.5 如在试样溶解时加过 HNO_3 则需加 5 滴 0.5mol・L^{-1}氨基磺酸钠	+1.05→+1.10若样品中含有 Cl^- 或铬时则在 1.05V 电解	Pt(45-筛孔，69cm^2 参考电极及抗衡电极盐桥管均充满 $Na_4P_2O_7$ 溶液	−1	(0.5～10)mg	0.1,EI	Tl^+，As^{3+}，Ce^{3+}，Sb^{3+} 有干扰，V^{4+} 有干扰可以用 $(NH_4)_2S_2O_8$ 氧化为 V^{5+} 消除干扰，过量的 Cr^{3+} 及 Cl^- 可以容许	—
Mo^{6+}	0.3mol・L^{-1} HCl，NaAc，pH=1.5～2.0	−0.4	Hg,SCE,Ag	1	—	0.6mg	不干扰：Cr^{3+}	应用于钢的分析
	0.2mol・L^{-1} $(NH_4)_2C_2O_4$ 及 1.3mol・L^{-1} H_2SO_4 在 pH2.1	−0.25	Hg,SCE,Pt	1	(0.2～10) mg/ml	0.1,EI	Ru 可挥发除去，W 不干扰，中等量的 Cl^-，ClO_4^-，NO_3^- 及 PO_4^{3-} 能容许，可在 −0.25V(对 SCE)校正 Fe^{3+}，Cu^{2+}，Bi^{3+} 的干扰	应用于 Mo-W-Ru 合金的分析，基于 Mo^{6+} 还原为 Mo^{5+}
Ni^{2+}	1mol・L^{-1}吡啶，0.3mol・L^{-1} HCl 0.2mol・L^{-1} N_2H_4・H_2SO_4，pH7	PESE；−0.95	Hg,SCE,Ag	2	(20～100) mg/100ml	(2～0.4),G	不干扰：(20～200)mg Co	在相同溶液中 Co 可以接着测定
Np	1mol・L^{-1} H_2SO_4	—	Pt,SCE ‖ Pt	1	{(0.15～1.5) mg；7μg}	{0.05；5.6}	—	—
水中溶解 O_2	1mol・L^{-1} NaI+1mol・L^{-1} Na_2SO_4 25μmolNaNO₂ 用 H_2SO_4 调整至 pH0.5		圆形 Pt 网工作电极	−2	—	±0.3	必须阻止氧气进入库仑滴定池	反应为：(1)$2HNO_2+2I^-+2H^+ \rightarrow 2NO+I_2+2H_2O$ (2)$2NO+O_2 \rightarrow 2NO_2$ (3)$NO_2+2I^-+2H^+ \rightarrow NO+I_2+H_2O$，然后将形成的 I_2 定量还原
Os^{6+}	(1～10)mol・L^{-1} HCl 或 (0.2～2)mol・L^{-1} H_2SO_4	−0.3	Hg,SCE ‖ Pt	3	(2～20)mg/100ml	大约 2,MI	—	>3mol・L^{-1} HCl 更好一些

续表

被测定的物质	支持电解质	$E_{we}^{①}$/V	电极	n	范围	平均误差/%	干扰情况	注解
Os^{6+}	(0.1～1)mol·L^{-1} KCN	−1.0	Hg, SCE ‖ Pt	4	0.07 × 10^{-3} mol·L^{-1}	0.13, MI	—	用 KCN 化学还原 Os^{8+} 为 Os^{6+}
	(0.1～10) mol·L^{-1} NaOH	$\begin{Bmatrix}-0.35\\-1.0\end{Bmatrix}$	Hg, SCE ‖ Pt	$\begin{Bmatrix}2\\4\end{Bmatrix}$	0.07 × 10^{-3} mol·L^{-1}	0.35, MI	—	—
Pb 和 Bi	0.4mol·L^{-1}酒石酸和(0.3～0.72)mol·L^{-1}高氯酸(pH=0.14～0.5)	Bi 和 Pb 在 Hg 电极上沉积，继之以在酒石酸介质中的汞齐库仑氧化铅和铋分别在 −0.16 和 +0.20V 阳极溶出(对 Ag/AgCl 而言)	Hg, Ag/AgCl, 饱和 KCl	−2 和 −3	(0.02～0.2) m molPb 和 Bi	±0.2%对 Pb ±0.3%对 Bi	—	—
Pb^{2+}	0.5mol·L^{-1} KCl	−0.50	Hg, SCE, Ag	2	(0.1～200) mg/100ml	对 200mg 为 0.5, G	不干扰：Cd	—
	1mol·L^{-1} HCl	−0.70	Hg, SCE, ‖ Pt 或 C	2	(5～50) mg/75ml	0.1, MI	Tl^{+}也为之定量还原	也可用库仑-极谱测定 Pb 和 Tl
Pb^{2+}	0.1mol·L^{-1} KCl 或 KNO_3	PES −1.0；扫描从 −0.7 到 −0.2	Pt-Hg, SCE	−2	(1～100) μg/100ml	5, CR	干扰：Tl^{+}	阳极溶出，扫描速率为 0.02V·s^{-1}
混合物氧化物中同时测定钚及铀	5ml 0.25mol·L^{-1} H_2SO_4-1mol·L^{-1} HNO_3 混合物及 1ml 饱和氨基磺酸，在电解前加 $Ti_2(SO_4)_3$ 溶液至电解质溶液变暗色，用于还原 Pu 及 U 为 Pu^{3+}, U^{4+}	对 Ag/AgCl 而言 PESE 0.33；0.73，0.33 控制金工作电极的电位于二个阶段：(1)库仑氧化：0.73V 使 Pu^{3+} 及 U^{4+} 成为 Pu^{4+} 及 U^{6+} (2)在 0.33V 使 Pu^{4+} 成为 Pu^{3+} 的库仑还原，使 U 遗留为 U^{6+}	Au, Ag/AgCl, Pt	U 的氧化 −2 Pu 的氧化 −1 以上为 0.73V 电流降至 25μA 或更少	(15～20) mg 的 Pu+U	从混合物含约 30%～2%的 Pu 由 Pu：U 的比结果所得的精密度分别为 0.5% 与 1.5%	不干扰：Cd 铁定量干扰 Pu 的测定，而不干扰 U	电解质应通以氩

续表

被测定的物质	支持电解质	E°_{we}/V	电　极	n	范　围	平均误差/%	干扰情况	注　解
Pu^{4+}	1mol・L^{-1}柠檬酸，0.1mol・L^{-1} $Al_2(SO_4)_3$，KOH，pH4.5	PES －[→Pu^{3+}]－0.07	Hg，SCE‖Pt	－1	(0.05～50)mg	0.5～0.05，EI	不干扰：Cu，少量 Fe，Hg，Pb，Pd，U^{6+}	
	3mol・L^{-1} HCl	PES＋0.60；＋0.90	Pt，SCE‖－	－1	(0.05～1)mg	—	—	在＋0.6V 时还原[→Pu^{3+}]完全程度为 98.7%，对 840μg 有 ±0.3%的可变系数，对 ≤100μg，1mol・$L^{-1}HClO_4$ 更好一些
Pu 239$Pu^{91.3}$ 240$Pu^{7.81}$ 241$Pu^{0.85}$ 242$Pu^{0.04}$ 原子%	0.5mol・L^{-1} H_2SO_4	第一级柱型电极电位固定在 E_1 为＋0.10 和 0.35V 对 Ag-AgCl 而言，所有钚离子还原为 Pu^{3+}，第二级柱型，电极电位固定在 E_2 为＋0.75V，对 Ag-AgCl 而言，从第一级柱型流过的 Pu^{3+}，氧化为 Pu^{4+}	C 玻璃态(粒状)Ag-AgCl，C 玻璃态(柱型)	－1	(0.1～50)μg/(10～50)μl	±3，CR	—	6%的 Fe 存在，Pu 的测定误差仍为 ±3%，其他离子 Ce，Cr，Cu，Ni，U，Cl 能在第一级柱型电极中加以消除
Ru(U-Ru 合金中 U-Ru 碳化物物质中)	在钢玉坩埚中用 Na_2O_2＋NaOH 的混合物在 600℃ 融熔 100mg 量的 Ru 试样冷却，以 5mol・L^{-1} HCl 萃取，使以$[Ru_2O]^{6+}$存在，取一份含(2～4)mg Ru 的溶液	PESE ＋0.61，＋0.05	静止 Pt 网工作电极/SCE	1	mg 量级	1	—	电解进行至背景电流小于 10μA 并进行与 Ru 试样溶液相同体积的试剂空白测定
硫(存于磷化镓中)	在 950℃ 样品磷化镓与 Pt 及氢气反应形成 Ga_xPt_y 及 PtP_2 并将样品所含 S 在 Pt 催化剂上转化为 H_2S，后者吸收于碱性介质，以控制电位库仑法在银电极上测定	－0.36V	Ag 网，SCE Pt 箔(浸于 1mol・$L^{-1}KNO_3$)工作电极表观面积 30cm^2	－2 ($Ag+S^{2-}\rightarrow Ag_2S+2e$)	0.05μg	—	—	此法试剂(Pt 及 H_2)能有效净化，产生空白很低为 0.01μgS

续表

被测定的物质	支持电解质	$E_{we}^{①}$/V	电极	n	范围	平均误差/%	干扰情况	注解
SCN^-	0.2mol·L^{-1} KNO_3(a)在水中;(b)在 CH_3OH 水溶液中;(c)在纯 CH_3OH 中	(a)+0.38;(b)+0.025;(c)+0.28	Ag,SCE,Pt	−1	—	0.5~1	—	—
Se^{2-}	1mol·L^{-1} NH_4Cl,NH_3,pH8	−0.4	Hg,SCE‖Pt	−2	1.5×10^{-3}mol·L^{-1}	—,G	—	—
Se^{4+}	1mol·L^{-1} NH_4Cl,NH_3,pH8	−1.65	Hg,SCE‖Pt	6	1.5×10^{-3}mol·L^{-1}	—,G	—	定量的
Sn^{4+}	3mol·L^{-1} NaBr,0.3mol·L^{-1} HCl	PESE−0.8;PES−0.4[→Sn^{2+}]−0.7	Hg,SCE‖Pt	2	50mg/30ml	0.15,G	—	—
	3mol·L^{-1}NaBr,0.3mol·L^{-1} HCl	PESE−0.8;−0.7	Sn 汞齐 SCE‖Pt	2	(20~50)mg/30ml	0.25,G	—	在电解前 Sn 汞齐+Sn^{4+}→Sn^{2+}
Te^{2-}	1mol·L^{-1} NaOH	{−0.6, −1.12}	Hg,SCE‖Pt	{−2, −1}	大约 1×10^{-3} mol·L^{-1}	—,G	—	定量的
Te^{4+}	0.5mol·L^{-1} NH_4Cl,NH_3 pH9.4	−0.9	Hg,SCE‖Pt	4	大约 1×10^{-3} mol·L^{-1}	1.5,G	—	—
	0.5mol·L^{-1} 柠檬酸,pH1.6	−0.65	Hg,SCE‖Pt	4	大约 1×10^{-3} mol·L^{-1}	—G	—	定量的
Tl^+	1mol·L^{-1} H_2SO_4	PESE +1.38;+1.34	Pt,SCE‖Pt	−2	(30~100)mg/250ml	0.3,Ag	—	—
U^{4+}	1mol·L^{-1} HNO_3(或 1mol·$L^{-1}$$H_2SO_4$+3mol·$L^{-1}$ H_3PO_4),0.01mol·L^{-1} 氨基磺酸	+1.4	Pt,Ag-AgCl‖Pt	−2	(1.5~8)mg/(5~10)ml	0.3,EI	干扰:As^{3+},Br^-,CN^-,Ce^{3+},Cl^-,Cu^+,Fe^{2+},Hg^+,I^-,Mn^{2+},Mo^{3+},Ru,Ti^{3+},V^{4+},不干扰:Co^{2+}mg 量的 Cr^{3+}大浓度的 Th	通过在+0.45V 的分别氧化以校正 Cu^+,Fe^{2+}和 Ti^{3+}
	1mol·L^{-1} $HClO_4$	+1.4	Pt,Ag-AgCl‖Pt	−2	(1.5~8)mg/(5~10)ml	0.3,EI	参见前面的方法	
U^{6+}	1mol·L^{-1} 柠檬酸,0.1mol·L^{-1} $Al_2(SO_4)_3$,KOH,pH4.5	PES−0.2;−0.6	Hg,Ag-AgCl‖Pt	2	(7.5~750)μg/5ml	3	不干扰:Al,Ce,Cu,Fe,HCl,HNO_3,Hg^{2+}	精密度大约 ±0.1%

续表

被测定的物质	支持电解质	$E_{we}^{①}$/V	电极	n	范围	平均误差/%	干扰情况	注解
U^{6+}	0.5mol·L^{-1} H_2SO_4	PES+0.175；−0.3	Hg,Ag-AgCl ‖ Pt	2	(0.1～75) mg/5ml	0.1,MI	不干扰：Cr,Cu,Mo,Sb	—
V^{4+}	(3～4)mol·L^{-1} HCl	PES−1.0；−0.3	Hg，SCE 或 Ag-AgCl ‖ Pt	−1	(50～200) mg/60ml	0.1,MI	Cr	PES→V^{2+}或PES −1.0，然后−0.3[→V^{3+}]；−0.75[→V^{2+}]
	(0.05～0.25)mol·L^{-1} H_2SO_4	0.8～0.9(对饱和 Hg_2SO_4)	Pt,SCE,Pt	1	(0.5～50)mg	0.4	需用 SO_2 将 V^{5+} 还原为 V^{4+}，此时 Ti 不被还原，不干扰 V 的测定，Mn,Cr,Fe 还原为 Mn^{2+}，Cr^{3+}，Fe^{2+} 按氧化还原电位 Mn,Cr 不干扰，Fe 可能干扰，可以在较低电位预氧化	反应 $VO^{2+}+H_2O \rightarrow VO_2^{+}+2H^{+}+e$
V^{5+}	(3～4)mol·L^{-1} HCl	±0.0	Hg，SCE 或 Ag-AgCl ‖ Pt	1	(50～200) mg/60ml	0.1,MI	强氧化剂	—
Yb^{3+}	在含有 Eu^{3+}的 CH_3OH 中的 0.1mol·$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NBr$	−1.20	Hg,Ag-AgBr ‖ Ag	1	(0.075～3) mg	0.05	—	由 Eu^{3+} 所诱导的还原作用而当它不存在时，则不会发生，由减差法测定 Yb
Zn^{2+}	2mol·L^{-1} NH_3，1mol·L^{-1}柠檬酸三铵	PES−1.1，更换汞，然后−1.45；从0.5到−1.0	Hg,SCE ‖ Pt	−2	0.07μg～65mg/50ml	对≥10μg 为 0.1 对 0.07μg 为 10	干扰：除非 Co 和 Zn 浓度两者均很低，Co 要干扰	—
	1mol·L^{-1} KCl	−1.45	Hg,SCE Ag	2	(50～130)mg	0.7,G	—	库仑重量分析 Cd 和 Zn 的混合物

① 工作电极电位（E_{we}），以饱和甘汞电极为参比电极。

② 汞-硫酸亚汞（1mol·L^{-1} H_2SO_4）参比电极。

③ σ 表示单次测定的相对标准偏差%。

④ 表示辅助电极没有指明。

表 3-8 测定有机物质的控制电位库仑分析法[1]

被测定的物质	支持电解质	$E_{we}^{①}$/V	电极	n	范围	平均误差/%	干扰情况	注解
一、烃的卤代物								
二溴甲烷	在纯 CH_3OH 中单纯的 0.05mol·$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NBr$，或有 0.1mol·$L^{-1}$百里酚的 0.05mol·$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NBr$	PESE；−1.5	Hg，Ag-AgBr‖Ag	4	9mg/100ml	0.6，Cu	—	不可逆的
	在纯CH_3OH中的0.1mol·L^{-1} H_3BO_3 0.05mol·L^{-1} $(C_2H_5)_4NBr$	PESE；−1.4	Hg，Ag-AgBr‖Ag	4	(4～8)mg/100ml	0.3，Cu	—	不可逆的
三溴甲烷	在纯 CH_3OH 中的 0.05mol·L^{-1}的$(CH_3)_4NBr$	PESE；−1.2	Hg，Ag-AgBr‖Ag	6	(9～12)mg/100ml	0.2，Cu	不干扰：C_6H_5I	不可逆的
三氯甲烷	在纯 CH_3OH 中的 0.05mol·$L^{-1}$$(CH_3)_4NBr$ pH7.4	PESE；PES −1.0；−1.8	Hg，Ag-AgBr‖Ag	2	(1.5～6)mg/100ml	1.6～0.5，Cu	—	CCl_4 也可定量地还原；用减差法测定 $CHCl_3$
三碘甲烷	在纯 CH_3OH 中的 0.05mol·$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NBr$	PESE；−1.6	Hg，Ag-AgBr‖Ag	6	20mg/100ml	1.4，Cu	—	不可逆的
四氯化碳	在纯 CH_3OH 中的 0.05mol·$L^{-1}$$(CH_3)_4NBr$，pH6.5～10.2	PESE；−1.0	Hg，Ag-AgBr‖Ag	2	(7～10)mg/100ml	0.1，Cu	不干扰：$CHCl_3$	不可逆的
	在纯 CH_3OH 中的 0.05mol·$L^{-1}$$(CH_3)_4NBr$，pH7.4	PES −1.0；−1.8	Hg，Ag-AgBr‖Ag	2	—	0.4，Cu	—	$CHCl_3$ 也被定量地还原
1，2-二溴乙烷	在纯 CH_3OH 中的 0.05mol·L^{-1} $(CH_3)_4NBr$ (pH7.4) (或 0.05mol·L^{-1} $(C_2H_5)_4NBr$，0.1mol·L^{-1} H_3BO_3)	PESE；−1.65	Hg，Ag-AgBr‖Ag	2	10mg/100ml	0.4，Cu	—	不可逆的

续表

被测定的物质	支持电解质	$E^{①}_{we}$/V	电　极	n	范　围	平均误差/%	干扰情况	注　解
1,2-二溴乙烷	在纯 CH_3OH 中 0.1mol·L^{-1} H_3BO_3 0.05mol·L^{-1} $(C_2H_5)_4NBr$	PESE；−1.4	Hg,Ag-AgBr‖Ag	4	(4～8) mg/100ml	0.3，Cu	—	不可逆的
丙烯基溴	在纯CH_3OH中的0.05mol·L^{-1} $(CH_3)_4NBr$ pH7.4	PESE；−1.2	Hg,Ag-AgBr‖Ag	2	6mg/100ml	0.1，Cu	不干扰：C_6H_5I	不可逆的
碘苯	在纯 CH_3OH 中的 0.05mol·L^{-1}的$(C_2H_5)_4NBr$	PESE；PES −1.2；−1.75	Hg,Ag-AgBr‖Ag	2	(2～160)mg/100ml	对≥5mg 为 0.2，Cu	不干扰：烯丙基溴，三溴甲烷	不可逆的
	在纯 CH_3OH 中 0.1mol·L^{-1}百里酚，0.05mol·L^{-1} $(C_2H_5)_4NBr$	PESE；−1.75	Hg,Ag-AgBr‖Ag	2	10mg/100ml	0.2，Cu	不干扰：$C_6H_5NO_2$	不可逆的
γ-六氯化苯（即六六六）	在 2%C_2H_5OH 中的 $Na_2B_4O_7$+NaOH	−1.45	Hg，SCE‖Pt	6	—	—	—	定量的
	25% KAc		Hg，SCE‖Pt	6	(30～50) μg/10ml	—	—	定量的
对，对'-DDT	—	−1.6	—	2	—	—	—	DDT 即二氯-二苯-三氯乙烷
二、含硝基的化合物								
硝基甲烷	在纯CH_3OH中的0.1mol·L^{-1} LiCl，0.1mol·L^{-1} H_3BO_3	PESE；PES −0.85；−1.15	Hg，SCE‖Ag	4	(3～20) mg/(10～100) ml	0.3，Cu	不干扰：(7～20) mg $C_6H_5NO_2$	—
	在纯 CH_3OH 中的 0.05mol·L^{-1} $(CH_3)_4NBr$ 或 $(C_2H_5)_4NBr$	PESE；PES−0.85；−1.2[或−1.1]	Hg，Ag-AgBr（或 Ag-AgI）‖Ag	4	(3～20) mg/100ml	0.1，Cu	不干扰：20mg $C_6H_5NO_2$	—
	[或（正-C_4H_9）$_4$NI]，0.1mol·L^{-1} $(CH_3CO)_2O$ 0.1mol·L^{-1} NaAc							
1-硝基丙烷	在 CH_3OH-H_2O[(3～4)+1]中的 0.1mol·L^{-1} KCl 或 LiCl，HCl pH2	PESE；0.95	Hg，Ag-AgCl，Ag	4	25mg/250ml	5，G	干扰：硝酸盐，硝基和亚硝基化合物 不干扰：醛类，酮类	—
硝基苯	在 CH_3OH-H_2O (4+1) 中的 0.1mol·L^{-1} LiCl；或在 CH_3OH-H_2O (3+1) 中的 0.1mol·L^{-1} KCl	PESE；−0.9	Hg，Ag-AgCl，Ag	6	(0.4～50) mg/250ml	对 (0.4～20) mg 为 1，G	干扰：硝酸盐，硝基和亚硝基化合物 不干扰：醛类，酮类	—

续表

被测定的物质	支持电解质	$E_{we}^{①}$/V	电极	n	范围	平均误差/%	干扰情况	注解
硝基苯	在纯CH_3OH中的0.1mol·L^{-1} H_3BO_3 0.1mol·L^{-1} LiCl	PESE;−0.95	Hg,SCE‖Ag	4	(3～20)mg/100ml (0.6～1.2)mg/10ml	0.3,Cu	不干扰:CH_3NO_2	
	在纯CH_3OH中的0.05mol·$L^{-1}$$(CH_3)_4NBr$或$(C_2H_5)_4NBr$(或$(n\text{-}C_4H_9)_4NI$),0.1mol·$L^{-1}$ $(CH_3CO)_2O$,0.1mol·L^{-1} NaAc	PESE;−1.0	Hg,Ag-AgBr[或Ag-AgI]‖Ag	4	(6～20)mg/100ml	0.2～0.3,Cu	不干扰:CH_3NO_2	—
二硝基苯(邻,间或对)	在纯CH_3OH中的0.1mol·$L^{-1}$$H_3BO_3$ 0.1mol·L^{-1}LiCl	PECE;−1.15	Hg,SCE‖Ag	8	8mg/100ml	间0.25,邻或对0.5,Cu	干扰:许多其他硝基化合物	不可逆的
氯硝基苯(邻,间或对)	在纯CH_3OH中的0.1mol·$L^{-1}$$H_3BO_3$ 0.1mol·L^{-1}LiCl	PESE;−0.95	Hg,SCE‖Ag	4	8mg/100ml	间,−0.25,邻,−0.1,对,−0.3,Cu	干扰:$C_6H_5NO_2$ 不干扰:C_6H_5Cl	不可逆的
硝基苯胺	在纯CH_3OH中的0.05mol·$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NBr$,0.1mol·$L^{-1}$$(CH_3CO)_2O$,0.1mol·$L^{-1}$NaAc	PESE;−1.0	Hg,Ag-AgBr‖Ag	4	7mg/100ml	0.13,Cu	—	—
间硝基苯(甲)醛	在纯CH_3OH中的0.1mol·L^{-1} LiCl 0.1mol·L^{-1} H_3BO_3	PESE;−1.0	Hg,SCE‖Ag	4	8mg/100ml	0.15,Cu	—	邻位和对位硝基苯都是"不完全还原";在较低的浓度可以化学计量
硝基苯甲酸	在CH_3OH-H_2O(4+1)中的0.1mol·L^{-1} LiCl HCl pH2或CH_3OH水溶液中0.1mol·L^{-1} KCl	PESE;−0.9	Hg,Ag-AgCl,Ag	6	35mg/250ml	0.5,G	干扰:硝酸盐,硝基和亚硝基化合物 不干扰:醛类,酮类,苯甲酸	—
硝基环己烷	在CH_3OH-H_2O[(3～4)+1]中的0.1mol·L^{-1} KCl或LiCl,HCl,pH2	PESE;−0.95	Hg,Ag-AgCl,Ag	4	(1～40)mg/250ml	对≥10mg为1,G	干扰:硝酸盐,硝基和亚硝基化合物 不干扰:醛类,酮类,500mg环己烷,1g环己酮	—
硝基-1,2,4,5,-四甲基苯	见前面方法	PESE;−0.9	Hg,Ag-AgCl,Ag	6	30mg/250ml	6,G	干扰:硝酸盐,硝基和亚硝基化合物 不干扰:醛类,酮类	在有10倍对二甲苯存在时
间硝基苯酚	在纯CH_3OH中的0.05mol·L^{-1} LiCl,0.1mol·L^{-1} H_3BO_3	PESE;−0.95	Hg,SCE‖Ag	4	7mg/100ml	0.3,Cu		见上面的间硝基苯甲醛
硝基异邻苯二酸	在CH_3OH-H_2O[(3～4)+1]中0.1mol·L^{-1} KCl或LiCl,HCl,pH2	PESE;−0.9	Hg,Ag-AgCl,Ag	6	50mg/250ml	约8,G	干扰:硝酸盐,硝基和亚硝基化合物 不干扰:醛类,酮类	

续表

被测定的物质	支持电解质	$E_{we}^{①}$/V	电极	n	范围	平均误差/%	干扰情况	注解
硝基对苯二酸	见上面方法	PESE；−0.9	Hg，Ag-AgCl，Ag	6	(0.5～40)mg/250ml	≥5，G	见前面方法	在有10倍对苯二酸存在时
α-硝基对二甲苯	见上面的"硝基-异，邻苯二酸"	PESE；−0.95	Hg，Ag-AgCl，Ag	4	25mg/250ml	0.5，G	见上面的"硝基-异-邻苯二酸"	有800mg对苯二酸存在时
2-硝基间二甲苯	见上面的"硝基-异-邻苯二酸"	PESE；−0.90	Hg，Ag-AgCl，Ag	6	(20～50)mg/250ml	1.3，G	见上面的"硝基-异-邻苯二酸"	有10倍间苯二酸存在时
苦味酸	(a)0.1mol·L^{-1} HCl； (b)1mol·L^{-1} HCl； (c)3mol·L^{-1} HCl	−0.4	Hg，SCE‖Pt	18	<(a)0.25×10^{-3}mol·L^{-1}； (b)1.5×10^{-3}mol·L^{-1}； (c)2.5×10^{-3}mol·L^{-1}	<0.1，MI		—
三、其他化合物								
三氯乙酸	2.5mol·$L^{-1}NH_3$，1mol·L^{-1} NH_4Cl，2mol·L^{-1} KCl	−0.9	Hg，SCE‖Pt	2	(0.03～5)g/100ml	0.2，MI	不干扰：$CHCl_2COOH$，$CH_2ClCOOH$，HAc	—
抗坏血酸	8%HAc + 0.5%$H_2C_2O_4$(+KI)	+0.3	Pt，SCE‖Pt	2	(0.01～50)μmol	2～0.1	干扰：Fe^{3+}，可加F^-或EDTA络合	电极反应为：$C_6H_8O_6 + I_2 \rightarrow C_6H_6O_6 + 2H^+ + 2I^-$ $I_3^- + 2e \rightarrow 3I^-$ 分析时间(2～6)min
环己烷中的噻吩(氧化为二氧化硫)	0.40%KI，0.055%NaN_3，及0.68%，HAc的水溶液	0.14	Pt，Hg/Hg_2SO_4，Pt	−2	(2～1000)mg·L^{-1} S	<1	—	—
有机过氧化物	酸性碘化物半水溶液：在冰乙酸-水(1+1)中的1mol·L^{-1} $NaClO_4$-1mol·L^{-1} NaI，pH1.9	0.0	Pt，SCE Pt	2	(0.1～1.5)mg	±0.2，EI	—	反应为：$RCOOR' + 2H^+ + 2I^- \rightleftharpoons I_2 + ROH + R'OH$ 一次分析总时间，根据过氧化物反应活动性的不同在(8～20)min

① 以饱和甘汞电极（SCE）为参比电极。

第五节　其他库仑分析法

一、微库仑法[3]

微库仑法是60年代开始发展起来的一种新的库仑滴定法，它与恒电流库仑滴定法较相似，是利用电生中间体来滴定被测物质，发生电流根据被测物质的含量由指示系统电信号的变化自动调节，因而它是一种动态库仑分析技术。

微库仑法具有快速、灵敏、准确以及自动指示终点等优点，常用于微量物质的测定。目前，它已被广泛地用于石油化工、环境监测、临床化验、有机元素分析等领域。微库仑法还具有跟踪滴定的性质，且响应速度较快，可与气相色谱联用。

微库仑法所用的仪器称为自动滴定微库仑计，主要由微库仑滴定池、微库仑放大器和积分器等部分组成，其工作原理如图3-1所示。滴定池中有两对电极，一对为指示电极（指示电极和参比电极），一对为发生电极（发生电极和辅助电极）。在被测物质进入滴定池之前，预先使滴定池中的电解液含有一定浓度的库仑滴定剂。指示电极对滴定剂发生响应，并建立一定的电极电势。A、B、E、G是四个同步切换的振动子。当振动子接通1端时，指示电极和参考电极构成的原电池向电容器C_1充电。C_1是一个容量不大，但绝缘性能很好的电容器。在振动子接通1端的时间内，C_1很快地充电至原电池的电压，并储存这个电压。因此它又称为采样电容。当4个振动子同时切换，并接通2端时，C_1所储存的电压与$E_{偏}$串联，并向C_2充电。C_2为一个绝缘性能良好而容量小于C_1数倍的电容器。因此在振动子接2端的半周期内，C_2所充到的电压应基本上等于C_1储存电压与$E_{偏}$串联后之总电压。$E_{偏}$称为偏置电压，它由一个十分稳定的水银电池E_1供电，多圈电位器P_1调节，一般可定在（0.000～1.000）V。$E_{偏}$所定电压与C_1所采到的电压大小相等而符号相反。因此C_2实际上所获得的电压为零（平衡状态）。

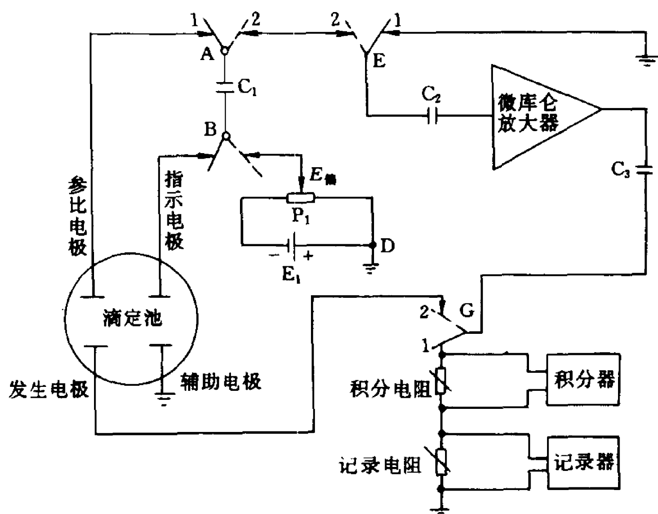


图3-1　微库仑计工作原理图

A,B,E,G—振动子；C_1,C_2—电容；E_1—水银电池；P_1—多圈电位器

当被测物质进入滴定池后，消耗了滴定剂，此时指示电极的电极电位发生变化，C_1所

采到的电压也不再等于 $E_{偏}$，于是 C_2 充到一个差值电压，并且在振动子接通 1 端时又把该电压放掉，使放大器输入端出现一个交流信号。放大器是一个高输入阻抗的交流电压放大器。放大倍数可调为数十至数千，其输出端通过电容 C_2 耦合至振动子 G。当振动子接通 2 端时，放大器的输出电压施加至发生电极对，使之有电流通过，于是在发生电极上就有库仑滴定剂产生，以补充被消耗的部分。然而通过发生电极的电量是暂时储存在电容器 C_3 上的，在振动子接通 1 端时，C_2 接零（地），C_3 便把所存电量通过积分电阻或记录电阻放掉，所以放大器和 C_3 的作用相当于一个往复式抽水泵。在电生滴定剂的周期（即振动子接通 2 端时），它吸入流过发生电极的电量。在采样周期（振动子接通 1 端时），它又把电量全部输出，流经积分电阻或记录电阻。在 4 个同步的振动子不断切换的过程中，C_3 则不断地吸送流过发生电极的电量，使发生电极不断产生滴定剂，与被测物质作用。当滴定池中的滴定剂恢复到原来的浓度时，即指示电极和参比电极构成的原电池电势又等于 $E_{偏}$ 所定的电势时，差值电压等于零。这时放大器无输出，发生电流终止；滴定即达到终点。

微库仑滴定池中电生滴定剂的浓度取决于偏置电压的大小。选择不同的偏置电压即可获得不同浓度的电生滴定剂，若已知滴定剂的浓度则可以计算出偏置电压。以银滴定池为例，滴定池中含 Ag^+ 约为 $10^{-7}mol \cdot L^{-1}$ 最为灵敏。根据能斯特方程，指示电极的电位为

$$E_i = E^{\circ}_{Ag^+/Ag} + 0.0591 \lg c\,(Ag^+)^{❶} \qquad (25°C) \qquad (3\text{-}1)$$

求得 $E_i = +0.386V$。参比电极臂中含有饱和乙酸银溶液，根据溶度积可以算出 $c_{Ag^+} = 10^{-2.8}$ $mol \cdot L^{-1}$，同样按能斯特方程求出参比电极的电位 E_r 为 $+0.634V$。原电池的电动势为

$$E = E_r - E_i = 0.248V \qquad (3\text{-}2)$$

平衡态时，原电池电动势等于偏置电压，若选择偏置电压为 248mV，则体系平衡时，滴定池中 $c_{Ag^+} = 10^{-7}mol \cdot L^{-1}$。偏置电压每改变 60mV，银离子浓度约变化一个数量级，这个过程可以由仪器自动建立。当有氯离子进入滴定池时，则产生氯化银沉淀，



$$Ag^+ + Cl^- \longrightarrow AgCl \downarrow$$

消耗一定量的银离子，原电池电动势增加，仪器自动使发生电极的银离子溶出，补充所消耗的银离子，以维持原先所定的浓度（$10^{-7}mol \cdot L^{-1}$）。从流过发生电极的电量（μC）即可计算出进入滴定池的氯离子含量。每 $1\mu C$ 电量产生 $3.68 \times 10^{-10}g$ 氯。滴定过程中所消耗的电量 Q（μC），可以由积分仪显示，或由记录仪上峰形的面积大小计算，计算公式为

$$Q = \frac{A}{B}$$

式中 A 为峰形面积，单位为 $\mu V \cdot s$；B 为记录电阻，单位为 Ω。

常见的滴定池有三种，其基本构型相同，但电极种类、电解液的组成、电极反应及测定对象都有所不同，见表 3-9。

表 3-9 微库仑滴定池的类型

类　型	碘滴定池	银滴定池	酸滴定池
测定对象	主要用于测定 SO_2，H_2S 以及其他能与电生碘发生反应的物质	主要用于测定氯及其他能在 70%乙酸溶液中与电生银离子反应而不离解的物质	主要用于氮的测定
电解液组成	0.05%KI，0.04%乙酸水溶液。（若试样中含氮和氯较多，可加入 0.06%NaN_3）	70%乙酸水溶液	0.04%Na_2SO_4 水溶液

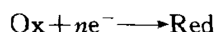
❶ 此处 $c\,(Ag^+)$ 表示以 $mol \cdot L^{-1}$ 为单位的浓度的数值。

续表

类　型	碘滴定池	银滴定池	酸滴定池
指示电极	铂电极	银电极	铂黑电极
参比电极	铂-铂和 I_3^- 电极	银-饱和乙酸银电极	铅-饱和硫酸铅电极
发生电极	铂电极	银电极	铂电极
辅助电极	铂电极	铂电极	铂电极
偏置电压	(140～170) mV	250mV 左右	100mV 左右
发生电极反应	$3I^- \longrightarrow I_3^- + 2e$	$Ag \longrightarrow Ag^+ + e$	$2H_2O \longrightarrow 4H^+ + 4e + O_2$
滴定反应	$I_3^- + SO_2 + 2H_2O \longrightarrow SO_4^{2-} + 3I^- + 4H^+$	$Ag^+ + Cl^- \longrightarrow AgCl\downarrow$	$NH_4OH + H^+ \longrightarrow NH_4^+ + H_2O$
备注	以上工作条件以测定 SO_2 为例	以上工作条件以测定 Cl^- 为例	以上工作条件以测定氮为例 它是通过电解产生的 H^+ 与 NH_3 的滴定来实现的

二、分光库仑滴定法[5]

分光库仑滴定要求电解池的池壁和工作电极都是光学透明的，通过观察光线透过电解池的光强度变化来监测电化学实验。以



$$Ox + ne^- \longrightarrow Red$$

氧化还原体系为例，在控制电位电解条件下进行透射实验，可选择波长来监测还原态物质的吸光度。若溶液在化学上是均匀的，则作为时间函数的吸光度 A_t 可用下式表示：

$$A_t = \varepsilon\, b(c_{ox})_0(1 - e^{-pt}) \qquad (3\text{-}3)$$

$$p = \pi^2 D / 4l^2$$

式中　ε——物质的摩尔吸光系数，$L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$；

　　b——光程长，cm；

　　c_{ox}——氧化态物质的浓度，$mol \cdot L^{-1}$；

　　t——时间，s；

　　l——薄层腔厚度，cm；

　　D——氧化态物质的扩散系数。

像电量一样，吸光度随时间呈指数性增大，在电解未开始时，exp（$-pt$）趋于零，最后的吸光度 $A_{t,\infty}$ 为

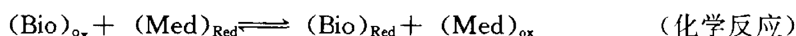
$$A_{t,\infty} = \varepsilon\, b\ (c_{ox})_0 \qquad (3\text{-}4)$$

上式的分析用途十分明显，但很少使用，因为单独的电化学实验可以获得同样的信息。

分光库仑分析对生物体系中相对分子质量大的物质的研究十分有用。了解生物体系中分子之间的电子交换情况对于了解生命有机体如何起作用具有很大的意义，但这些分子在电极上往往是缓慢地反应或根本不反应，其解决途径是将能与电极和待测生物分子迅速进行电子交换的小分子加入到溶液中，这些小分子称为介体，其总反应如下：



$$(Med)_{ox} + ne^- \rightleftharpoons (Med)_{Red} \qquad \text{（电极反应）}$$



$$(Bio)_{ox} + (Med)_{Red} \rightleftharpoons (Bio)_{Red} + (Med)_{ox} \qquad \text{（化学反应）}$$

式中　Med——介体；

　　Bio——生物分子。

在上述生物分子的氧化还原反应中转移的电子数往往是未知的，因此测定氧化还原反应的电子转移数和表观电位对能量转移的研究具有重要意义，分光库仑法可以提供这些信息。其

原理如下：在恒电位电解中引入已知增量的电量 ΔQ，测得相应的吸光度变化 ΔA，则

$$\Delta Q = nFV\Delta(c_b)_{ox} \tag{3-5}$$

$$\Delta A = \epsilon b\Delta(c_b)_{Red} \tag{3-6}$$

氧化剂和还原剂的浓度变化是相同的，由上两式得到：

$$\Delta A = \frac{\epsilon b}{nFV}\Delta Q \tag{3-7}$$

若已知 ϵ, b, V，由 ΔA-ΔQ 关系曲线的斜率 $\epsilon b/nFV$，可求得 n。表观电位可以通过扫描电位并记录电流-电压曲线来测定。

目前，分光库仑法使用的光学透明电极有两种类型：

① 沉积在玻璃、石英、锗等透明基质上的 Pt、Au 和 SnO_2 等导电材料的薄膜，膜厚度为（10～500）nm，透射比分别为 85%～20%。

② Au、Ni、Ag、Cu 和网状玻璃碳的微格栅电极，格网为每 25.4mm（1in）100～2000 根线，透射比分别为 80%～20%。

参 考 文 献

1 杭州大学化学系．分析化学教研室．分析化学手册・第三分册・电化学分析．第一版．北京：化学工业出版社，1983
2 董守安．贵金属，1994，15（1）：73
3 严辉宇．库仑分析．北京：新时代出版社，1985；252～292
4 Louis Meites. Handbook of Analytical Chemistry. 1963：5-197～5-202
5 Christian G D，O'Reilly J E 编，王镇蒲，王镇棣译．仪器分析，北京：北京大学出版社，1991：54～56
6 董守安．贵金属，1994；15：73
7 Chemical Abstracts，1985；103：223089 g
8 董守安．分析化学，1982；10：42
9 林文如．分析化学，1993；21：36
10 Kostromin A I，Vagizova A S，Bufatna M A. Zh Anal Khim，1987；42：907
11 力虎林，邹良成，陈明凯．分析试验室，1984；1：1
12 林文如．应用化学，1992；9（5）：113
13 王瀛泰，陈爱琼，力虎林．分析试验室，1984；5：31
14 力虎林．分析化学，1982；10：454
15 力虎林，李科．分析化学，1984；12：1017
16 Miller J W，Deford D D. Anal Chem，1957；29：475
17 Leisey F A，Grutsch J F. Anal Chem，1956；28：1553
18 Miller J W，Deford D D. Anal Chem，1958；30：295
19 Chemicke Listy，1958；52：595，1899
20 God Vissh Khim Tekhnol Insti.，Burgas. Bulg，1973；10（10）：63
21 CA，1975；83：52979j，141509y，22052j
22 Kinberger B，Edholm L E，Nilsson O. Talanta，1975；22：1042，979
23 Anal Chim Acta，1959；20：463，468
24 Edholm C E. Talanta，1976；23：709
25 Afr S. Ind Chem，1954；8：243
26 Furman N Howell，Adams R N. Anal Chem，1953；25：1564
27 Freseniu's. Z Anal Chem，1974；271：300
28 CA，1974；81：1631076
29 Bull Soc Chim Belgrade，1955；20：329
30 铃木繁喬．分析化学（日），1962；11：355

31 Pastor T J, Vajgand V J. Anal Chim Acta, 1982; 138: 87

32 CA, 1985; 102: 214414m

33 Pastor T J. Mikrochim Acta, 1985 (Ⅰ): 253

34 Pastor T J. etal. Mikrochim Acta, 1993; 110: 111

35 Pastor T J. etal. Anal. Chim Acta, 1992; 258: 161

36 Anal Chim Acta, 1958; 18: 596

37 Chem Anal (Warsaw), 1957; 2: 453

38 Roczniki Chem, 1956; 30: 269

39 Cordova-Orellana R, Lucena-Conde F. Ta lanta, 1977; 24: 124

40 Carson W N Jr. Anal Chem, 1951; 23: 1019

41 Brand M J D, Fleet B etal. Analyst, 1970; 95: 387

42 Ricerca Si, 1956; 26: 825

43 Res J. Natl Bur Standarel, 1959; 63A: 153

44 J Pharm Belg, 1974; 29: 361

45 CA, 1975; 82: 25481p

46 Pouw Th J M, Den-Boof G, Hannema V. Anal Chim Acta, 1973; 67: 427

47 Carson W N. Jr. Anal Chem, 1950; 22: 1565

48 Dutt N K, Sen-Sarma K P. Anal. Chim, Acta, 1956; 15: 21

49 Tutund ž̌ic' P S. etal. Anal Chim Acta, 1955; 12: 390

50 铃木繁喬. 工業化学, 1961; 24: 2116

51 Talanta, 1962; 9: 189

52 Aeta Polon Pharm, 1958; 15: 175

53 Why mark P W, Cooksey B G etal. Talanta, 1973; 20: 371

54 CA, 1985; 103: 73489w, 900225, 220912j

55 Smith J J, Bowman H M etal. Anail Chem, 1952; 24: 499

56 Maricle D L. Anal Chem, 1963; 35: 683

57 CA, 1982; 97: 16386u

58 Zima J, Barek J etal. Anal Leff, 1988; 21: 77

59 Glodilovich D B, Pozdnyakova N E. Zh Anal chim, 1987; 42: 907

60 Vajand V. Anal Chim Acta, 1988; 212: 73

61 Agasyan P K, Nikolaeva E R, Mikhava I A. Zh Anal chim, 1985; 40: 2072, 2204

62 Gaal F F, To palow A S etal. Mikcrochem J, 1986; 33: 71

63 Pastor T J etal. Mikcrochim Acta, 1983; 3: 203

64 CA, 1987; 106: 78030m

65 Pastor T J, Barek J. Mikcrochim Acta, 1989; 1: 407

66 Mihaj loviǒ R etal. Anal Chim Acta, 1990; 229: 221

67 刘海坤, 周端赐, 周静森等. 分析化学, 1986; 14: 53

68 姜永, 周同惠, 李汉杰等. 分析化学, 1985; 13: 536, 603

69 Talanta, 1958; 1: 110

70 Ren Fac Zng Quim, Argentina, 1959; 28: 39

71 Frumkin A. N, Damsakin B. B. J Electroanal Chem; 1962; 3: 43

72 Candsberg H, Escher E. E. Industrial and Enginecring Chemistry, 1954; 46: 1422

73 Kies H L, Mitarbeit G J, Tan S H. Z Anal Chem, 1961; 183: 194

第四章　电导分析法和高频滴定

第一节　电　导　法

一、标准氯化钾溶液的电导率

表 4-1 是标准氯化钾溶液在不同温度下的电导率 (κ)[1]，电导池常数 (Q) 通常用 KCl 标准溶液来测定，其值可从 (4-1) 式得到。

$$Q=\kappa\frac{R\cdot R_{solv}}{(R_{solv}-R)} \tag{4-1}$$

式中，R 为电池中充以表 4-1 中的溶液时测得的电阻值，R_{solv} 为相同温度下电池中充以溶剂时测得的电阻值。

表 4-1　标准 KCl 溶液在不同温度下的电导率 κ/ (S·cm^{-1})

c/mol·L^{-1} ╲ θ/℃	1.0	0.1	0.01	c/mol·L^{-1} ╲ θ/℃	1.0	0.1	0.01
0	0.06541	0.00715	0.000776	19	0.10014	0.01143	0.001251
5	0.07414	0.00822	0.000896	20	0.10207	0.01167	0.001278
10	0.08319	0.00933	0.001020	21	0.10400	0.01191	0.001305
15	0.09252	0.01048	0.001147	22	0.10594	0.01215	0.001332
16	0.09441	0.01072	0.001173	23	0.10789	0.01239	0.001359
17	0.09631	0.01095	0.001199	24	0.10984	0.01264	0.001386
18	0.09822	0.01119	0.001225	25	0.11180	0.01288	0.001413

浓度小于 0.01mol·L^{-1} KCl 溶液的电导率，可由摩尔电导率 (Λ) 换算得到，其公式如下：

$$\kappa=\Lambda\cdot c/1000 \tag{4-2}$$

式中　c——KCl 溶液的浓度，mol·L^{-1}。

二、液体的电导率和溶液的极限离子摩尔电导率

表 4-2 是各种纯溶剂的电导率 (κ)[2]，表 4-3 和表 4-4 分别为水溶液和有机溶剂中的极限离子摩尔电导率 (λ)[2]。

表 4-2　各种溶剂的电导率 κ

液　体①	θ/℃	κ/S·cm^{-1}	液　体①	θ/℃	κ/S·cm^{-1}	液　体①	θ/℃	κ/S·cm^{-1}
1,2-乙二醇	25	3×10^{-7}	乙酰苯	25	6×10^{-9}	二乙醚	25	$<4\times10^{-13}$
乙烯基二氯	25	$<1.7\times10^{-8}$	乙酰氯	25	4×10^{-7}	丁子香酚	25	$<1.7\times10^{-8}$
乙胺	0	4×10^{-7}	乙酰溴	25	2.4×10^{-6}	二甲苯	--	$<1\times10^{-15}$
乙基溴	25	$<2\times10^{-8}$	乙酰乙酸乙酯	25	4×10^{-8}	二氧化硫	35	1.5×10^{-8}
乙基碘	25	$<2\times10^{-8}$	乙醇	25	1.35×10^{-9}	二硫化碳	1	7.8×10^{-18}
乙腈	20	7×10^{-6}	乙醛	15	1.7×10^{-6}	二氯乙醇	25	1.2×10^{-5}
乙酰胺	100	$<4.3\times10^{-5}$	二乙胺	−33.5	2.2×10^{-9}	二氯乙酸	25	7×10^{-8}

续表

液　体①	θ/℃	κ/S·cm^{-1}	液　体①	θ/℃	κ/S·cm^{-1}	液　体①	θ/℃	κ/S·cm^{-1}
三甲胺	−35	2.2×10^{-10}	异氰酸苯酯	25	1.4×10^{-6}	硬脂酸	80	$<4\times10^{-13}$
三溴化砷	35	1.5×10^{-6}	汞	0	10629.6	硫	115	1×10^{-12}
三溴甲烷	25	$<2\times10^{-8}$	苄胺	25	$<1.7\times10^{-8}$		130	5×10^{-11}
三氯化砷	25	1.2×10^{-6}	苄醇	25	1.8×10^{-6}		440	1.2×10^{-7}
三氯甲烷	25	$<2\times10^{-8}$	吡啶	18	5.3×10^{-8}	硫化氢	沸点	1×10^{-11}
三氯乙酸	25	3×10^{-9}	亚磺酰氯	25	2×10^{-6}	硫氰酸乙酯	25	1.2×10^{-6}
己烷	18	$<1\times10^{-18}$	邻甲苯胺	25	$<2\times10^{-6}$	硫氰酸甲酯	25	1.5×10^{-6}
己腈	25	3.7×10^{-6}	邻甲氧基苯酚	25	2.8×10^{-7}	硫酸	25	1×10^{-2}
水	18	4×10^{-8}	邻和间硝基甲苯	25	$<2\times10^{-7}$	硫酸二乙酯	25	2.6×10^{-7}
水杨醛(邻羟苯甲醛)	25	1.6×10^{-7}	间甲酚	25	$<1.7\times10^{-8}$	硫酸二甲酯	0	1.6×10^{-7}
			间氯苯胺	25	5×10^{-8}	蒽	230	3×10^{-10}
壬烷	25	$<1.7\times10^{-8}$	油酸	15	$<2\times10^{-10}$	煤油	25	$<1.7\times10^{-8}$
甲苯	—	$<1\times10^{-14}$	苯	25	7.6×10^{-8}	溴	17.2	1.3×10^{-13}
甲基乙基甲酮	25	$<1\times10^{-7}$	苯乙醚	25	$<1.7\times10^{-8}$	溴乙烯	19	$<2\times10^{-10}$
甲基异丙基苯	25	$<2\times10^{-8}$	苯甲酸	125	3×10^{-9}	溴化氢	−80	8×10^{-9}
甲酰胺	25	4×10^{-6}	苯甲醛	25	1.5×10^{-7}	溴苯	25	$<2\times10^{-11}$
甲醇	18	4.4×10^{-7}	苯基氰	25	5×10^{-8}	氯	−70	$<1\times10^{-16}$
甲酸	18	5.6×10^{-5}	苯酚	25	$<1.7\times10^{-8}$	氯乙醇	25	5×10^{-7}
	25	6.4×10^{-5}	苯胺	25	2.4×10^{-8}	氯乙烯	25	3×10^{-8}
正丙基溴	25	$<2\times10^{-8}$	苯(甲)酸乙酯	25	$<1\times10^{-9}$	氯化氢	−96	1×10^{-8}
正丙醇	18	5×10^{-8}	苯酸苄酯	25	$<1\times10^{-9}$	3-氯-1,2-环氧丙烷	25	3.4×10^{-8}
	25	2×10^{-8}	庚烯	—	$<1\times10^{-13}$			
丙酮	18	2×10^{-8}	松节油	—	2×10^{-13}	氯(代)乙酸	60	1.4×10^{-6}
	25	6×10^{-8}	草酸二乙酯	25	7.6×10^{-7}	碘	110	1.3×10^{-10}
丙腈	25	$<1\times10^{-7}$	茜素	223	1.45×10^{-6}(?)	碘化氢	沸点	2×10^{-7}
丙酸	25	$<1\times10^{-9}$	氨	−79	1.3×10^{-7}	碳酸二乙酯	25	1.7×10^{-8}
丙醛	25	8.5×10^{-7}	萘	82	4×10^{-10}	乙(酸)酐	0	1×10^{-6}
对甲苯胺	100	6.2×10^{-8}	烯丙醇	25	7×10^{-6}		25	4.8×10^{-7}
戊烷	19.5	$<2\times10^{-10}$	硝酸乙酯	25	5.3×10^{-7}	乙酸	0	5×10^{-9}
石油	—	3×10^{-13}	硝酸甲烷	18	6×10^{-7}		25	1.12×10^{-8}
四氯化碳	18	4×10^{-18}	硝酸甲酯	25	4.5×10^{-6}	乙酸乙酯	25	$<1\times10^{-9}$
甘油	25	6.4×10^{-8}	硝基苯	0	5×10^{-9}	乙酸甲酯	25	3.4×10^{-6}
光气	25	7×10^{-9}	蒎烯	23	$<2\times10^{-10}$	磺酰氯	25	3×10^{-8}
异丁醇	25	8×10^{-8}	氮杂环己烷	25	$<2\times10^{-7}$	糠醛	25	1.5×10^{-6}
异丙醇	25	3.5×10^{-6}	喹啉	25	2.2×10^{-8}	磷	25	4×10^{-7}
异戊酸	80	4×10^{-13}	氰	—	$<7\times10^{-9}$	磷酰氯	25	2.2×10^{-6}
异硫氰酸乙酯	25	1.26×10^{-7}	氰化氢	0	3.3×10^{-6}	镓	30	36800

① 按首字笔划顺序排列。

表 4-3　25℃时水溶液中的无限稀释离子摩尔电导率 λ^{∞}①

离　子	λ^{∞}/S·cm^2·mol^{-1}	$\frac{1}{\lambda_{25}^{\circ}}\frac{d\lambda^{\circ}}{dT}$/℃$^{-1}$	离　子	λ^{∞}/S·cm^2·mol^{-1}	$\frac{1}{\lambda_{25}^{\circ}}\frac{d\lambda^{\circ}}{dT}$/℃$^{-1}$	离　子	λ^{∞}/S·cm^2·mol^{-1}	$\frac{1}{\lambda_{25}^{\circ}}\frac{d\lambda^{\circ}}{dT}$/℃$^{-1}$
无机阳离子			$1/2Cd^{2+}$	54	—	$1/3Cr^{3+}$	67	—
Ag^+	61.9	0.021	$1/3Ce^{3+}$	69.9	—	Cs^+	77.3	0.0183
$1/3Al^{3+}$	61	—	$CeC_2O_4^+$	70	—	$1/2Cu^{2+}$	55	0.02
$1/2Ba^{2+}$	63.9	0.023	$1/2Co^{2+}$	53	0.02	D^+	213.7	
$1/2Be^{2+}$	45	—	$1/3Co(NH_3)_6^{3+}$	100	—		(18℃)	—
$1/2Ca^{2+}$	59.5	0.0230	$1/3Co(trien)_3^{3+}$②	74.7	—	$1/3Dy^{3+}$	65.7	—

续表

离　　子	λ^{∞}/S·cm^2·mol^{-1}	$\frac{1}{\lambda_{25}^{\circ}}\frac{d\lambda^{\circ}}{dT}$/°C^{-1}	离　　子	λ^{∞}/S·cm^2·mol^{-1}	$\frac{1}{\lambda_{25}^{\circ}}\frac{d\lambda^{\circ}}{dT}$/°C^{-1}	离　　子	λ^{∞}/S·cm^2·mol^{-1}	$\frac{1}{\lambda_{25}^{\circ}}\frac{d\lambda^{\circ}}{dT}$/°C^{-1}
无机阳离子			F^-	54.4	0.02	$(n\text{-}C_4H_9)_4N^+$	19.5	0.02
$1/3Er^{3+}$	66.0	—	$1/4Fe(CN)_6^{4-}$	111	0.02	$(C_{14}H_{29})(CH_3)_3N^+$	21.5	—
$1/3Eu^{3+}$	67.9	—	$1/3Fe(CN)_6^{3-}$	101	—	$(C_{16}H_{33})(CH_3)_3N^+$	20.9	—
$1/2Fe^{2+}$	54	—	$H_2AsO_4^-$	34	—	$(n\text{-}C_5H_{11})_4N^+$	17.5[3]	0.02
$1/2Fe(CH_3NC)_6^{2+}$	36.2	—	HCO_3^-	44.5	—	$(C_{18}H_{37})(CH_3)_3N^+$	19.9	—
$1/3Fe^{3+}$	68	—	HF_2^-	75	—	$(C_{18}H_{37})(C_2H_5)_3N^+$	17.9	—
$1/3Gd^{3+}$	67.4	—	$1/2HPO_4^{2-}$	57	—	$(C_{18}H_{37})(C_3H_7)_3N^+$	17.2	—
H^+	349.82	0.0139	$H_2PO_4^-$	33	0.03	$(C_{18}H_{37})(C_4H_9)_3N^+$	16.6	—
$1/2Hg^{2+}$	53	—	$1/2H_2PO_2^{2-}$	46	—	$(C_2H_4OH)(CH_3)_3As^+$	39.4	—
$1/3Ho^{3+}$	66.3	—	HS^-	65	—	$(CH_3COOC_2H_4)(CH_3)_3As^+$	33.9	—
K^+	73.5	0.193	HSO_3^-	50	—	十六烷基吡啶酮鎓	21	—
$1/3La^{3+}$	69.6	0.023	HSO_4^-	50	—	十八烷基吡啶酮鎓	20	—
Li^+	38.69	0.0236	$H_2SbO_4^-$	31	—	$C_{17}H_{24}N_3O^+$[4]	24.3	—
$1/2Mg^{2+}$	53.06	0.022	I^-	76.8	0.0197	**有机阴离子**[5]		
$1/2Mn^{2+}$	53.5	—	IO_3^-	40.5	0.02	乙基丙二酸根	49.3	—
NH_4^+	73.5	0.019	IO_4	54.5	0.02	乙基磺酸根	39.6	—
$N_2H_5^+$	59	—	$N(CN)_2$	54.5	—	1/2 二乙基巴比土酸根(2-)[6]	26.3	—
Na^+	50.11	0.0220	NO_2^-	71.8	—	十二烷基磺酸根	24	—
$1/3Nd^{3+}$	69.6	—	NO_3^-	71.4	0.02	1/2 丁二酸根(2-)	58.8	0.02
$1/2Ni^{2+}$	50	—	$NH_2SO_3^-$	48.6	—	1/2 二甲基丙二酸根(2-)	49.4	—
$1/2Pb^{2+}$	71	0.02	N_3^-	69	—	二氢柠檬酸根	30	—
$1/3Pr^{3+}$	69.6	—	OCN^-	64.6	—	3,5-二硝基苯甲酸根	28.3	—
$1/2Ra^{2+}$	66.8	—	OH^-	198.6	0.018	α-丁烯酸根	33.2	—
Rb^+	77.8	0.0188	PF_6^-	56.9	—	二氯乙酸根	38.3	—
$1/3Sc^{3+}$	64.7	—	$1/2PO_3F^{2-}$	63.3	—	三氯乙酸根	36.6	—
$1/3Sm^{3+}$	86.5	—	$1/3PO_4^{3-}$	69.0	—	壬二酸根	40.6	—
$1/2Sr^{2+}$	59.46	0.02	$1/4P_2O_7^{4-}$	81.4	—	甲基磺酸根	48.8	—
Tl^+	76	0.02	$1/3P_3O_9^{3-}$	83.6	—	甲酸根	54.6	0.021
$1/3Tm^{3+}$	65.5	—	$1/5P_3O_{10}^{5-}$	109	—	1/2 丙二酸根(2-)	63.5	—
$1/2UO_2^{2+}$	32	—	ReO_4^-	54.7	—	正丁酸根	32.6	—
$1/3Y^{3+}$	62	—	SCN^-	66	—	对茴香酸根	29.0	—
$1/3Yb^{3+}$	65.2	—	$SeCN^-$	64.7	—	丙基磺酸根	37.1	—
$1/2Zn^{2+}$	52.8	0.02	SO_4^{2-}	80.00	0.022	水杨酸根	36	—
无机阴离子			**有机阳离子**			丙酸根	35.8	—
$Au(CN)_2^-$	50	—	$CH_3NH_3^+$	57.9	0.02	1/2 辛二酸根(2-)	36	—
$Au(CN)_4^-$	36		$(CH_3)_2NH_2^+$	51.5	0.02	辛基磺酸根	29	—
$B(C_6H_5)_4^-$	21	—	$(CH_3)_3NH^+$	47.0	0.02	乳酸根	38.8	0.021
Br^-	78.1	0.0198	$(CH_3)_4N^+$	44.9	0.02	环己烷羧酸根	28.7	—
Br_3^-	43	—	$(C_2H_5)(CH_3)_3N^+$	40.8	—	1/2 1-环丙烷,1-二羧酸根(2-)	53.4	—
BrO_3^-	55.8	0.021	$(C_4H_9)(CH_3)_3N^+$	33.6	—	苯甲酸根	32.4	0.023
Cl^-	76.35	0.0202	$(C_2H_5)_4N^+$	32.7	0.02	苦味酸根	30.2	0.025
ClO_2^-	52	—	$(C_6H_5)(CH_3)_3N^+$	34.6	—	苯乙酸根	30.6	—
ClO_3	64.6	0.019	$(C_6H_{13})(CH_3)_3N^+$	29.6	—	1/3 柠檬酸根(3-)	70.2	—
ClO_4^-	67.9	0.020	$(C_8H_{17})(CH_3)_3N^+$	26.5	—	草酸根	74.2	0.02
CN^-	78	—	$(C_3H_7)_4N^+$	23.4	0.02	氯苯(甲)酸根	33	—
$1/2CO_3^{2-}$	72	0.02	$C_{12}H_{25}NH_3^+$	23.9	—			
$1/3Co(CN)_6^{3-}$	98.9	—	$(C_{10}H_{21})(CH_3)_3N^+$	24.4	—			
$1/2CrO_4^{2-}$	85	—	$(C_{12}H_{25})(CH_3)_3N^+$	22.6	—			

续表

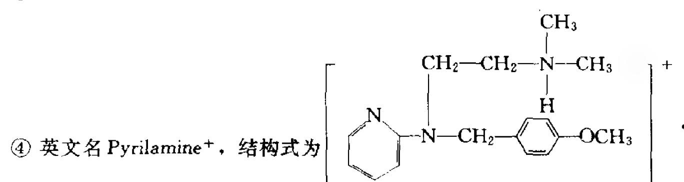
离　子	λ^{∞}/S·cm²·mol⁻¹	$\frac{1}{\lambda_{25}^{\circ}}\frac{d\lambda^{\circ}}{dT}$/℃⁻¹	离　子	λ^{∞}/S·cm²·mol⁻¹	$\frac{1}{\lambda_{25}^{\circ}}\frac{d\lambda^{\circ}}{dT}$/℃⁻¹	离　子	λ^{∞}/S·cm²·mol⁻¹	$\frac{1}{\lambda_{25}^{\circ}}\frac{d\lambda^{\circ}}{dT}$/℃⁻¹
癸基磺酸根	26	—	氯苯(甲)酸根	33	—	酸式草酸根	40.2	—
1/2酒石酸根(2-)	64	—	氯乙酸根	39.7	—	乙酸根	40.9	0.022
氰基乙酸根	41.8	—	溴苯甲酸根	20	—	磺酸根	43.1	—

① 除 H^+（0.0139）和 OH^-（0.018）外，温度系数 0.02℃⁻¹是适用于阳离子和阴离子的，但某些离子较精确的温度系数见本表的第三栏。

② trien 为三乙醇胺。

③ $(i\text{-}C_5H_{11})_4N^+$ 为 17.9。

④ 英文名 Pyrilamine⁺，结构式为



⑤ 有机阴离子按首字笔划顺序排列。

⑥ 括号内的数字及负号为该有机阴离子的价数（以下同），如丁二酸根（2-）即丁二酸根为负二价阴离子。

表 4-4　25℃时有机溶剂中的无限稀释离子摩尔电导率 λ^{∞}①

离子 \ 溶剂（λ^{∞}/S·m²·mol⁻¹）	丙　酮	乙　醇	甲　醇	丁　酮	硝基苯
H^+	0.0088	0.00595	0.0143	—	0.0023
Ag^+	0.0088	0.00175	0.00503	0.0066	0.00185
$1/2Ba^{2+}$	0.0085	—	0.00600	—	—
$1/2Ca^{2+}$	—	—	0.00600	—	—
$1/2Cd^{2+}$	—	—	0.00574	0.0084	—
Cs^+	0.0088	0.00255	0.00623	—	—
K^+	0.0082	0.00220	0.00537	0.0065	0.00192
Li^+	0.0075	0.00149	0.00397	0.00503	—
$1/2Mg^{2+}$	—	—	0.00576	—	—
$N(CH_3)_4^+$	0.01025	0.00283	0.00700	0.00791	—
$N(C_2H_5)_4^+$	0.00930	0.00284	0.00620	0.00753	0.00172
$N(C_3H_7)_4^+$	0.00737	—	0.00461	0.00603	0.00148
$N(C_4H_9)_4^+$	0.00702	—	0.00391	0.00545	—
$N(C_5H_{11})_4^+$	0.00628	—	0.00355	0.00502	0.00119
NH_4^+	0.0098	0.00193	0.00579	—	—
Na^+	0.0080	0.00187	0.00458	0.0056	0.00172
Rb^+	0.0086	0.00236	0.00574	—	—
$1/2Sr^{2+}$	—	—	0.00590	—	—
Tl^+		—	0.00606	—	—
$1/2Zn^{2+}$	—	—	0.00596	—	—
OH	—	0.00225	0.0053	—	—
Br^-	0.0113	0.00258	0.00555	0.00764	0.00196
Cl^-	0.0111	0.00243	0.00523	0.00654	0.00173
ClO_3^-	—	0.00293	0.00614	—	—
ClO_4^-	0.0117	0.00338	0.00709	0.00865	0.00199

续表

λ^{∞}/S·m²·mol⁻¹ 溶剂 / 离子	丙　酮	乙　醇	甲　醇	丁　酮	硝基苯
F^-	0.0102	—	0.00402	—	-
I^-	0.0110	0.00287	0.00627	0.00823	0.00200
NO_2^-	—	0.00259	0.00550	—	—
NO_3^-	0.0120	0.00279	0.00608	0.00837	
苦味酸根	0.00845	0.0027	0.0049	0.00679	0.0015
SCN^-	0.0123	0.00292	0.00610	—	

① 本表中无限稀释离子摩尔电导率 λ^{∞}数据的单位为 S·m²·mol⁻¹，如要改为 S·cm²·mol⁻¹则应将表中数据乘以 10^4。

三、盐的摩尔电导率和阳离子迁移数

表 4-5 中的数据大于 1 的值是摩尔电导率（Λ），小于 1 的值是阳离子迁移数（t_+），它们之间的关系为

$$\Lambda=\frac{1000}{c}\cdot\frac{Q}{R}=\lambda_+ +\lambda_- \tag{4-3}$$

式中，Q 为电池常数；R 是浓度为 c 的溶液经溶剂校正后所测量的电阻；λ_+和 λ_- 分别为阳离子和阴离子的离子摩尔电导率。与阳离子迁移数（t_+）有如下关系。

$$t_+=\frac{\lambda_+}{\Lambda}=1-\lambda_- \tag{4-4}$$

由（4-4）式可以计算得到阴离子迁移数及其相应的离子摩尔电导率。

例如，表中 0.01mol·L⁻¹$AgNO_3$ 的数据是“124.76；0.4648”，即表示在 0.01mol·L⁻¹浓度下 $\Lambda_{(AgNO_3)}=124.76$，$t_{Ag^+}=0.4648$。根据式（4-4）可得 NO_3^- 迁移数 $t_{NO_3^-}=1-0.4648=0.5352$；$Ag^+$ 和 NO_3^- 的离子摩尔电导率分别为

$$\lambda_{Ag^+}=0.4648\times124.76$$

$$\lambda_{NO_3^-}=0.5352\times124.76$$

表 4-6 为 18℃ 时水溶液中离子的摩尔电导率。

表 4-5　25℃ 时各种盐的摩尔电导率和阳离子迁移数

电解质 \ c/mol·L⁻¹	0	0.0005	0.001	0.005	0.01	0.02	0.05	0.1	0.2
$AgNO_3$	133.36；	131.36；	130.51；	127.20；	124.76；	121.41；	115.24；	109.14；	—；
	0.4643	—	—	—	0.4648	0.4652	0.4664	0.4682	-
$BaCl_2$	139.98	135.96	134.34	128.02	123.94	119.09	111.48	105.19	-
$CaCl_2$	135.84；	131.93；	130.36；	124.25；	120.36；	115.65；	108.47；	102.46；	—；
	0.4380	—	—	—	0.4264	0.4220	0.4140	0.4060	0.3953
$CuSO_4$	133.6	121.6	115.26	94.07	83.12	72.20	59.05	50.58	—
HCl	426.16；	422.74；	421.36；	415.80；	412.00；	407.24；	399.09；	391.32；	—；
	0.8209	—	—	—	0.8251	0.8226	0.8292	0.8314	0.8337
KBr	151.9；	—；	—；	146.09；	143.43；	140.48；	135.68；	131.39；	—；
	0.4849	—	—	—	0.4833	0.4832	0.4831	0.4833	0.4841
$KHCO_3$	118.00	116.10	115.34	112.24	110.08	107.22	—	—	—

续表

c/mol·L⁻¹ 电解质	0	0.0005	0.001	0.005	0.01	0.02	0.05	0.1	0.2
KCl	149.86;	147.81;	146.95;	143.55;	141.27;	138.34;	133.37;	128.96;	—;
	0.4906	—	—	—	0.4902	0.4901	0.4899	0.4898	0.4894
$KClO_4$	140.04	138.76	137.87	134.16	131.46	127.92	121.62	115.20	—
$K_3Fe(CN)_6$	174.5;	166.4;	163.1;	150.7;	—;	—;	—;	—;	—;
	—	—	—	—	—	—	0.475	0.491	—
$K_4Fe(CN)_6$	184.5;	—;	167.24;	146.09;	134.83;	122.82;	107.70;	97.87;	—;
	—	—	—	—	0.515	0.555	0.604	0.647	—
KI	150.38;	—;	—;	144.37;	142.18;	139.45;	134.97;	131.11;	—;
	0.4892	—	—	—	0.4884	0.4883	0.4882	0.4883	0.4887
KIO_4	127.92	125.80	124.94	121.24	118.51	114.14	106.72	98.12	—
KNO_3	144.96;	142.77;	141.84;	138.48;	132.82;	132.41;	126.31;	120.40;	—;
	0.5072	—	—	—	0.5084	0.5087	0.5093	0.5103	0.5120
$KReO_4$	128.20	126.03	125.12	121.31	118.49	114.49	106.40	97.40	—
K_2SO_4	—	—;	—;	—;	—;	—;	—;	—;	—;
	0.479	—	—	—	0.4829	0.4848	0.4870	0.4890	0.4910
$LaCl_3$	145.8;	139.6;	137.0;	127.5;	121.8;	115.3;	106.2;	99.1;	—;
	0.477	[illegible]	—	—	0.4625	0.4576	0.4482	0.4375	0.4233
LiCl	115.03;	113.15;	112.40;	109.40;	107.32;	104.65;	100.11;	95.86;	—;
	0.3364	—	—	—	0.3289	0.3261	0.3211	0.3168	0.3112
$LiClO_4$	105.98	104.18	103.44	100.57	98.61	96.18	92.20	88.56	—
$MgCl_2$	129.40	125.61	124.11	118.31	114.55	110.04	103.08	97.10	—
NH_4Cl	149.7;	—;	—;	—;	141.28;	138.33;	133.29;	128.75;	—;
	0.4909	[illegible]	—	—	0.4907	0.4906	0.4905	0.4907	0.4911
NaAc	90.99;	89.2;	88.5;	85.72;	83.76;	81.24;	76.92;	72.80;	—;
	0.5507	—	—	—	0.5537	0.5550	0.5573	0.5594	0.5610
正丁酸钠	82.7	81.04	80.31	77.58	75.76	73.39	69.32	65.27	—
NaCl	126.45;	124.50;	123.74;	120.65;	118.51;	115.76;	111.06;	106.74;	—;
	0.3963	—	—	—	0.3918	0.3902	0.3876	0.3854	0.3821
$NaClO_4$	117.48	115.64	114.87	111.75	109.59	106.96	102.40	98.43	—
NaI	126.94	125.36	124.25	121.25	119.24	116.70	112.79	108.78	—
NaOH	247.8	245.6	244.7	240.8	238.0	—	—	—	—
Na_2SO_4	129.9;	125.74;	124.15;	117.15;	112.44;	106.78;	97.75;	89.98;	—;
	0.386	—	—	—	0.3848	0.3836	0.3829	0.3828	0.3828
$SrCl_2$	135.80	131.90	130.33	124.24	120.29	115.54	108.25	102.19	—
$ZnSO_4$	132.80;	121.40	115.53	95.49;	84.91;	74.24;	61.20;	52.64;	—;
	0.398	—	—	0.389	0.389	—	0.389	0.384	0.34

表 4-6　18°C 时水溶液中离子的摩尔电导率 λ

离子 \ c/mol·L^{-1} \ λ/S·m^2·mol^{-1}	0	0.0001	0.0002	0.0005	0.001	0.002	0.005	0.01	0.02	0.05	0.1	α①
H^+	0.0315	0.0315	0.0314	0.0312	0.0311	0.0310	0.0309	0.0307	0.0304	0.0301	0.0294	0.0154
Li^+	0.00334	0.00332	0.00330	0.00328	0.00325	0.00321	0.00315	0.00308	0.00300	0.00288	0.00275	0.0265
Na^+	0.00435	0.00432	0.00430	0.00428	0.00424	0.00420	0.00413	0.00405	0.00395	0.00379	0.00364	0.0244
K^+	0.00646	0.00641	0.00640	0.00637	0.00633	0.00628	0.00618	0.00607	0.00593	0.00572	0.00551	0.0217
Cs^+	0.0068	0.00674	0.00672	0.00669	0.00666	0.00660	0.00649	0.00637	0.0062	0.0060	0.0058	0.0212
$1/2Mg^{2+}$	0.0045	0.00445	0.0044	0.0043	0.0042	0.0041	0.0039	0.0037	0.0034	0.0031	0.0028	0.0256
$1/2Ca^{2+}$	0.0051	0.00504	0.00499	0.00490	0.00480	0.00466	0.00422	0.00419	0.00392	0.00352	0.00320	0.0247
$1/2Sr^{2+}$	0.0051	0.00504	0.00494	0.00490	0.00479	0.00465	0.00439	0.0041	0.0039	—	—	0.0247
$1/2Ba^{2+}$	0.0055	0.00540	0.00535	0.00526	0.00514	0.00467	0.0046	0.0044	0.0041	—	—	0.0239
Ag^+	0.00544	0.00537	0.00534	0.00531	0.00522	0.00522	0.00513	0.00502	0.0049	0.0046	0.0044	0.0229
Tl^+	0.00660	0.00653	0.00652	0.00648	0.00642	0.00634	0.00617	0.0060	0.0058	0.0054	0.0050	0.0215
OH^-	0.0174	0.0172	0.0172	0.0171	0.0171	0.0170	0.0168	0.0167	0.0165	0.0161	0.0157	0.0180
F^-	0.00466	0.00462	0.00461	0.00458	0.00455	0.00450	0.00442	0.00432	0.0042	0.0040	0.0038	0.0238
Cl^-	0.00655	0.00649	0.00648	0.00644	0.00640	0.00635	0.00625	0.00615	0.00602	0.00579	0.00558	0.0216
ClO_3^-	0.00550	0.00545	0.00543	0.00540	0.00536	0.00531	0.00520	0.00509	0.00493	0.00465	0.00400	0.0215
Br^-	0.00676	0.00670	0.00668	0.00665	0.00661	0.00653	0.00644	0.00637	0.00623	0.00606	0.00591	0.0215
I^-	0.00665	0.00656	0.00655	0.00653	0.00649	0.00644	0.00635	0.00627	0.00616	0.00601	0.00588	0.0213
IO_3^-	0.00339	0.00335	0.00334	0.00334	0.00328	0.00323	0.00314	0.00304	0.00291	0.00236	0.00242	0.0234
$1/2SO_4^{2-}$	0.00683	0.00666	0.00660	0.00650	0.00638		0.00587	0.00555	0.00515	0.0048	0.0040	0.0237
SCN	0.00566	0.00561	0.00560	0.00557	0.00554	0.00549	0.00540	0.00532	0.00521	0.00505	0.00491	0.0221
NO_3^-	0.00617	0.00613	0.00611	0.00608	0.00604	0.00598	0.00588	0.00576	0.00561	0.00533	0.00508	0.0205
$1/2CO_3^{2-}$			—		0.0060	0.0060	0.0060	0.055	0.0050	0.0043	0.0038	0.0270

① 温度系数 $\alpha=\frac{1}{\kappa}\cdot\frac{d\kappa}{d\theta}$，式中 κ 为电导率，(θ)°C 时的离子电导率为 $\lambda_{(\theta)°C}=\lambda_{18}[1+\alpha((\theta)°C-18)]$。

第二节 电导分析法的应用

一、电导滴定

通常只要反应物的离子和生成物的离子淌度有较大的改变都可以进行电导滴定。表4 7中列出了一些化合物和离子的电导滴定方法[3]。表中被测定物质按照化学种类的字母顺序编排；浓度范围指的是在滴定开始时，被滴定化合物或离子的浓度；精密度是以标准偏差表示。

表4-7 电导滴定的方法

滴定的物质	浓度/$mol\cdot L^{-1}$	试剂	精密度/%	主要条件
强酸类($pK_a<2$)	$10^{-1}\sim10^{-5}$	NaOH	0.1～1	CO_2不存在
弱酸类($pK_a2\sim6$)	$10^{-1}\sim10^{-4}$	NH_3水溶液	0.1～1	CO_2不存在
很弱酸类($pK_a<10^{-7}$)	$10^{-1}\sim10^{-4}$	LiOH	0.5～5	在75%C_2H_5OH中滴定H_2O-不溶酸类，CO_2不存在
Ag^+	$10^{-1}\sim10^{-4}$	NaCl或LiCl	0.2	中性的或稀酸溶液
	$10^{-1}\sim10^{-3}$	Na_2CrO_4或$Li_2C_2O_4$	0.5	中性溶液
	$10^{-4}\sim10^{-6}$	$10^{-3}mol\cdot L^{-1}H_2S$水溶液	1～5	中性溶液，CO_2不存在
Al^{3+}	$10^{-2}\sim10^{-3}$	NaOH	1	在酸性SO_4^{2-}溶液中滴定，在滴定曲线中呈现三个突跃 分析是基于第一个突跃(中和过量的H^+)和第三个突跃(AlO_2^-的形成)之间消耗掉的试剂
As^{3+}	$10^{-4}\sim10^{-5}$	C_2H_5OH中的I_2	3～12	在稀HCO_3^-溶液中滴定，用光亮的Pt电极
Ba^{2+}	$10^{-1}\sim10^{-3}$	Li_2SO_4或Li_2CrO_4	0.1～1	30%C_2H_5OH每次加入试剂后须等待几分钟以便稳定读数
强碱类	$10^{-1}\sim10^{-5}$	HCl	0.1～1	CO_2不存在
弱碱类(NH_3等)	$10^{-1}\sim10^{-4}$	HAc	0.1～1	CO_2不存在
很弱碱类(吡啶，生物碱等)	10^{-3}	HCl	0.5	CO_2不存在，在75%C_2H_5OH中滴定H_2O-不溶性的碱类
碱类，弱酸的盐	$10^{-2}\sim10^{-6}$	HCl或Cl_3CCOOH	0.1～1	CO_2不存在
Be^{2+}	$10^{-2}\sim10^{-4}$	NaOH	2～3	Cl^-或NO_3^-溶液，CO_2不存在，在80℃滴定在滴定曲线中呈现两个突跃：第一个突跃是作为中和过量的H^+
Bi^{3+}	$10^{-4}\sim10^{-6}$	$10^{-3}mol\cdot L^{-1}H_2S$水溶液	1～5	中性溶液，CO_2不存在
Br^-	$10^{-1}\sim10^{-5}$	$AgNO_3$	0.2～10	中性或微酸性溶液，为了滴定很稀溶液加至相当于90%C_2H_5OH
CN^-	$10^{-1}\sim10^{-3}$	$AgNO_3$	0.2	中性溶液。在滴定曲线中有两个突跃第二个突跃(形成$Ag(CN)_2^-$)给出更精密的结果
	10^{-2}	$Hg(ClO_4)_2$	0.1	中性溶液。在滴定曲线中发生两个突跃，相当于$Hg(CN)_4^{2-}$和$Hg(CN)_2$，利用第一个突跃，在Cl^-存在的情况下可以测定CN^-
CNO^-	$10^{-1}\sim10^{-2}$	$AgNO_3$	0.5	中性溶液
CO_3^{2-}	$10^{-2}\sim10^{-4}$ $10^{-2}\sim10^{-3}$	HCl $BaCl_2$	0.5～1 0.1	在OH^-溶液中发生3个突跃为中和OH^-，CO_3^{2-}以及HCO_3^-，分析基于第3个突跃是最精确的。慢慢地加入试剂以阻止过饱和
Cd^{2+}	10^{-1}	$Li_4Fe(CN)_6$	0.5	Pb^{2+}不干扰
	10^{-1}	EDTA	0.5	Ac^-缓冲液，pH5
	$10^{-4}\sim10^{-6}$	$10^{-3}mol\cdot L^{-1}H_2S$水溶液	1～5	中性溶液，CO_2不存在

续表

滴定的物质	浓度/mol・L^{-1}	试　剂	精密度/%	主　要　条　件
Cl^-	$10^{-1}\sim10^{-5}$	$AgNO_3$	0.2～10	为了滴定很稀的溶液加至总计为 90% C_2H_5OH
	$10^{-1}\sim10^{-4}$	$Hg(ClO_4)_2$	0.1～1	中性或微酸性溶液
非金属氯化物 PCl_3,PCl_5 BCl_3,$SiCl_4$ S_2Cl_2		有机羧酸包括氨基多羧酸 EDTA＋试样为 1＋4 和 1＋2;一羧酸＋试样为 1＋1;二羧酸＋试样为 1＋2 和 1＋1		在 *N*,*N*-二甲基甲酰胺中滴定,无机酸和有机溶剂无影响,存在 10%或更多水时,终点不明显
CO^{2+}	10^{-2}	EDTA	0.2	Ac^-缓冲液,pH5
	10^{-2}	$Li_3Fe(CN)_6$	1	稀酸性溶液
Cr^{6+}	$10^{-2}(CrO_4^{2-})$	$BaCl_2$	0.2	中性溶液
	$10^{-3}(Cr_2O_7^{2-})$	$Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$ 0.2mol・$L^{-1}H_2SO_4$	0.1	0.2mol・L^{-1} H_2SO_4 溶液
Cu^{2+}	$10^{-1}\sim10^{-2}$	$Li_2C_2O_4$	0.1	中性溶液
	$10^{-1}\sim10^{-3}$	EDTA	0.2	稀 Ac^-缓冲液 pH5
	$10^{-3}\sim10^{-5}$	10^{-3}M	1～5	中性溶液,CO_2 不存在
F^-	$10^{-1}\sim10^{-3}$	$AlCl_3$	1～3	在含有 50 倍过量的 NaCl 的 30%～50% C_2H_5OH 中滴定,沉淀组成是 Na_3AlF_6
Fe^{2+}	$10^{-2}\sim10^{-3}$	$K_2Cr_2O_7$	0.2	在 0.1mol・L^{-1} H_2SO_4 中滴定
	10^{-2}	$KMnO_4$	1	在 0.1mol・L^{-1} H_2SO_4 中滴定
$Fe(CN)_6^{-3}$	$10^{-1}\sim10^{-2}$	$AgNO_3$	1	中性溶液
$Fe(CN)_6^{-4}$	$10^{-1}\sim10^{-2}$	$Pb(NO_3)_2$	0.1	中性或稀酸性溶液
	0.2(以 K 盐形式存在)	$ZnCl_2$	0.2	在 100℃ 滴定中性溶液,沉淀具有 $K_2ZnFe(CN)_6$ 的组成
Hg^{2+}	$10^{-1}\sim10^{-2}$	NaOH	1	假使用 $HgCl_2$ 溶液滴定 NaOH,准确度有所改善
	$10^{-4}\sim10^{-6}$	2×10^{-3}mol・L^{-1} H_2S 水溶液	0.5～5	pH3,CO_2 不存在
I^-	$10^{-1}\sim10^{-4}$	$AgNO_3$	0.2～1	在 2%NH_3 存在下滴定,以阻止来自 Cl^-和少量 Br^-的干扰
IO_3	$10^{-2}\sim10^{-4}$	HCl	0.5	含有少量过量的 KI 和 $Na_2S_2O_3$ 的中性溶液
K^+	5×10^{-3}	$NaB(C_6H_5)_4$	0.5	pH＝5～10
Mg^{2+}	$10^{-1}\sim10^{-2}$	NaOH	1	
	$10^{-1}\sim10^{-2}$	EDTA	0.2	NH_3 缓冲液,pH10
NO_3^-	5×10^{-1}	HAc 中的硝酸灵($C_{20}H_{16}N_4$)	0.5	稀酸溶液
Ni^{2+}	10^{-2}	在 C_2H_5OH 中的丁二酮肟	1	NH_3 缓冲液,比加过量的丁二酮肟和用饱和的 Ni^{2+}反滴定要好些
过氧化物	$10^{-1}\sim10^{-3}$ (H_2O_2)	$KMnO_4$	1	0.05mol・L^{-1} H_2SO_4 溶液
PO_4^{-3}	$10^{-1}\sim10^{-3}$ $10^{-2}\sim10^{-3}$	$BiOClO_4$ $UO_2(Ac)_2$	0.2 0.3	0.3mol・L^{-1} $HClO_4$ 溶液,As 不存在,少量的大多数金属不干扰在 10^{-2}MNaAc 存在下滴定
Pb^{2+}	$10^{-1}\sim10^{-4}$	$Li_2C_2O_4$,$K_4Fe(CN)_6$ 或 Na_2CrO_4	0.2	中性溶液
	$10^{-4}\sim10^{-6}$	10^{-3} mol・L^{-1} H_2S 水溶液	1～5	中性溶液,CO_2 不存在
	10^{-2}	EDTA	0.2	Ac^-缓冲液,pH 5
SCN^-	$10^{-1}\sim10^{-5}$	$AgNO_3$	0.2～10	中性或微酸性溶液,为了滴定很稀的溶液加至相当于 90%的 C_2H_5OH
	$10^{-1}\sim10^{-3}$	$Hg(ClO_4)_2$	0.1	中性溶液,滴定曲线中有两个突跃,第二个突跃(形成了 $Hg(SCN)_2$)给出更精密的结果

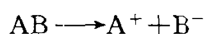
续表

滴定的物质	浓度/mol·L^{-1}	试 剂	精密度/%	主 要 条 件
SO_4^{2-}	10^{-1}~10^{-4}	在 1%HAc 中的 $Ba(Ac)_2$	0.2~2	20%C_2H_5OH，大量的 NO_3^- 干扰
$S_2O_3^{2-}$	10^{-1}~10^{-2}	$Pb(NO_3)_2$	0.5	中性溶液
Se^{4+}	10^{-2} ~ 10^{-3} (SeO_3^{2-})	$Pb(NO_3)_2$ 或 $AgNO_3$	0.5~1	中性溶液
Se^{4+}	10^{-1} ~ 10^{-2} (SeO_4^{2-})	$Pb(NO_3)_2$ 或 $BaCl_2$	0.5	50%C_2H_5OH
Sr^{2+}	10^{-2}	EDTA	0.2	NH_3 缓冲液，pH10
	10^{-1}~10^{-2}	$Li_2C_2O_4$	1	中性溶液
Ti^+	5×10^{-3}	Na_2CrO_4	0.2	中性溶液
	10^{-2}	$NaB(C_6H_5)_4$	0.5	中性溶液
	10^{-1}~10^{-2}	KSCN	0.5	中性溶液
U^{4+}	10^{-2}~10^{-3}	$KMnO_4$	1	(0.2~0.5)mol·L^{-1} H_2SO_4 溶液
V^{3+}	10^{-2}~10^{-3}	$KMnO_4$	1	稀 H_2SO_4 溶液
V^{5+}	10^{-2}(VO_4^{-3})	$AgNO_3$	1	中性溶液
	10^{-2}~5×10^{-3} (VO_4^{-3})	$Co(NH_3)_6Cl_3$	1	中性溶液，沉淀具有 $[Co(NH_3)_6]$ $[V_2O_7]_3$ 的组成
	$10^{-2}VO_3^-$	$Co(NH_3)_6Cl_3$	1	中性溶液，沉淀具有 $Co(NH_3)_6(VO_3)_3$ 的组成
Zn^{2+}	10^{-2}~10^{-3}	NaOH	0.5	溶液含有的 H^+ 应当相当于存在的 Zn^{2+}。在滴定曲线中有二个突跃：第一个突跃是对 H^+ 的中和，第二个突跃为关于 $Zn(OH)_2$ 的沉淀
	10^{-2}	EDTA	0.2	Ac^- 缓冲液，pH5
对氯苯甲酸、苦味酸、苯酚和二乙基丙二酰脲邻苯二酸、己二酸(测定效果好)	0.5~1.0	0.10mol·L^{-1} 1,3-二苯胍(DPG)	(−2.9~+3.9)% 其中氯苯甲酸误差为 0	用乙二醇单甲醚作为溶剂
有机硫化物 乙硫醇 噻吩 硫代 8-羟基喹啉		有机羟酸 噻吩+C_6H_5COOH=2+1 和 1+1		在二甲基甲酰胺介质中滴定苯中噻吩，可加 10 倍于苯的二甲基甲酰胺

二、某些物理化学常数的测定[1]

（一）弱电解质的解离度和离解常数的测定

设电解质为 AB 型（即 1-1 型），起始浓度为 c，它只有部分电离，解离度（电离度）为 α，此时电解质的摩尔电导率为 Λ。在无限稀释的溶液中可认为它是全部电离的，溶液的摩尔电导率为 Λ^∞，可用离子的极限摩尔电导率相加而得。假定离子淌度随浓度的变化可忽略不计，则解离度 α 可以下式表示。



$$\alpha=\frac{\Lambda}{\Lambda^\infty} \tag{4-5}$$

$$AB \longrightarrow A^+ + B^-$$

起始时　　c　　0　　0

平衡时　　$c(1-\alpha)$　　$c\alpha$　　$c\alpha$

平衡常数为

$$K_c=\frac{c_{A^+}\cdot c_{B^-}}{c_{AB}}=\frac{(c\alpha)^2}{c\ (1-\alpha)} \tag{4-6}$$

将（4-5）式代入后得

$$K_c=\frac{c\Lambda^2}{\Lambda^\infty(\Lambda^\infty-\Lambda)} \tag{4-7}$$

也可写作

$$\frac{1}{\Lambda}=\frac{1}{\Lambda^\infty}+\frac{c\Lambda}{K_c(\Lambda^\infty)^2} \tag{4-8}$$

若以$\frac{1}{\Lambda}$对 $c\Lambda$ 作图，截距即为$\frac{1}{\Lambda^\infty}$，根据直线的斜率可求得 K_c。

（二）难溶盐的溶解度和溶度积的测定

难溶盐在水中的溶解度很小，其浓度用普通的滴定方法不能测定，但电导法是一种很好的测定难溶盐溶解度的方法。设难溶盐（MA）在溶剂中的饱和溶液的浓度为 c（即其溶解度），测定其饱和溶液的电导率 $\kappa_{(溶液)}$，由于溶液极稀，溶剂的电导率不能忽略，因而，

$$\kappa_{(MA)}=\kappa_{(溶液)}-\kappa_{(溶剂)} \tag{4-9}$$

摩尔电导率为

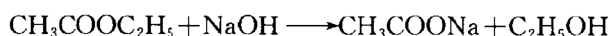
$$\Lambda_{(MA)}=\frac{\kappa_{(MA)}}{c} \tag{4-10}$$

由于难溶盐的溶解度很小，溶液极稀，可以认为 $\Lambda\approx\Lambda^\infty$，而 Λ^∞可由离子摩尔电导率相加而得，根据式（4-10）可以求得难溶盐的饱和溶液浓度 c，从而可计算其溶解度和溶度积。

（三）反应速度常数的测定

某些化学反应有 H^+和 OH^-离子参与，由于这两种离子的淌度比较大，它们参与的反应电导变化明显，可以用测量溶液电导率的方法测定反应速度常数。

例如，乙酸乙酯的皂化反应



$$CH_3COOC_2H_5+NaOH \longrightarrow CH_3COONa+C_2H_5OH$$

起始时	c	c	0	0
t 时	$c-x$	$c-x$	x	x

这个双分子反应的反应速度为

$$\frac{dx}{dt}=k(c-x)(c-x) \tag{4-11}$$

积分得

$$kt=\frac{x}{c(c-x)} \tag{4-12}$$

反应在较稀的水溶液中进行，可以认为 CH_3COONa 是全部电离的。利用测量溶液电导率的方法可以求算 x 值的变化。在反应过程中，Na^+反应前后浓度不变，OH^-的淌度比 CH_3COO^-大得多，随着时间的增加，OH^-不断减少，体系的电导值不断下降，电导值的减小量和 CH_3COONa 浓度 x 的增大量成正比。

$$x=K(G_0-G_t) \tag{4-13}$$

$$c=K(G_0-G_\infty) \tag{4-14}$$

式中，G_0 为起始电导值，G_t 为 t 时的电导值，G_∞为 $t\rightarrow\infty$，反应终了时的电导值，K 为比例常数。

将（4-13），（4-14）式代入（4-12）式，得

$$ckt=\frac{(G_0-G_t)}{(G_t-G_\infty)} \tag{4-15}$$

测定 G_0、G_t、G_∞的值，利用$(G_0-G_t)/(G_t-G_\infty)$对 t 作图，根据直线的斜率和 c 可以求得反应速度常数 k。

三、自动连续监测

电导法仪器简单、操作容易、信号输送方便，在自动连续的监测设备中应用十分广泛，择其重要者列于表 4-8 中。

表 4-8 电导法在自动连续监测中的应用

应　用	被测物	摘　要
水质监测	H_2O	理论计算纯水的电导率 κ 为 $5.5\times10^{-6}S\cdot m^{-1}$ (25℃)，普通蒸馏水的电导率 κ 约为 $1\times10^{-3}S\cdot m^{-1}$，重蒸馏水和去离子水的 κ 值可小于 $1\times10^{-4}S\cdot m^{-1}$。水的电导率反映了水中存在电解质的总含量。在某些领域，可通过测定水的电导率来确定其纯度是否符合要求
大气监测	SO_2	SO_2 与 H_2O 反应生成亚硫酸，其一部分离解而生成亚硫酸根离子与氢离子，呈导电性 $SO_2+H_2O \longrightarrow H_2SO_3$ $H_2SO_3 \rightleftharpoons 2H^+ + SO_3^{2-}$ 将水与试样气体以一定比例接触后，通过测定水吸收 SO_2 后，溶液电导的增加，可以连续地知道试样气体中 SO_2 的浓度 也可以采用酸性 H_2O_2 溶液来吸收 SO_2，吸收后电导有明显变化 $SO_2+2H_2O_2 = SO_4^{2-}+2H^+ +H_2O$ 可用 Ag_2SO_4 固体除去 H_2S，$KHSO_4$ 溶液除去 HCl，草酸除去 NH_3
工业流程中控制	CO_2、CO	化肥生产过程中微量的 CO_2、CO 常用电导法分析。含 CO_2 的气体通入 NaOH 稀溶液时，发生如下反应 $2NaOH+CO_2 = Na_2CO_3+H_2O$ 由于生成的 Na_2CO_3 的电导度比 NaOH 小，因此测定通入 CO_2 前后溶液电导率的变化，即可测出气体中 CO_2 的含量 CO 经过 I_2O_5 转化后生成 CO_2，按以上方法测定，其反应为 $I_2O_5+5CO \xrightarrow{(105\sim110)℃} I_2+5CO_2$
	H_2S	烯烃生产里裂解气中的 H_2S 含量可用电导法分析。用两对铂电极，分别在参比池和测量池内组成平衡的桥式电路，流动着的稀 $CdCl_2$ 溶液作为电导液，它先经参比池，再流过反应管，在反应管内与试样气中的 H_2S 生成 CdS 沉淀，改变了电导液的电阻，再进入测量池，从参与池和测量池内溶液电导率之差给出信号，从而计算气体中 H_2S 含量
钢铁中 C、S 的测定	SO_2、CO_2	钢铁试样投入高温炉的燃烧管内，通氧燃烧，产生 SO_2，CO_2 等，除尘后，首先进入盛有微酸性重铬酸钾溶液的硫吸收器，SO_2 为被氧化成 H_2SO_4，溶液的电导率发生变化。然后混合气再通入盛有 $Ba(OH)_2$ 溶液的碳吸收器，旋转搅拌使 $Ba(OH)_2$ 与 CO_2 反应，生成 $CaCO_3$ 沉淀，溶液的电导发生变化。分别测定两个吸收器内 $K_2Cr_2O_7$ 和 $Ba(OH)_2$ 溶液在吸收 SO_2 和 CO_2 前后电导率的变化，从而可得碳、硫的含量
色谱检测器		高压液相色谱、气相色谱以及离子色谱中都有用电导作检测器，视具体情况而定

第三节　高频滴定和高频法

一、在水介质中的高频滴定

高频滴定曲线的形状及其滴定的精密度与灵敏度和浓度范围实际在相当程度上受到滴定进行时的频率和所采用的电池的电特性的影响，因此，从表 4-9、表 4-10 和表 4-11 内给出的资料只能认为是已经完成过一些方法的摘要，应当常常详细参考原始文献。

通常用（35～100）ml 的溶液进行滴定。

表 4-9 在水介质中的高频滴定[3]

滴定的物质	范围	滴定剂	注解
强酸	(0.0002～0.02)mol·L^{-1}	(0.001～1)mol·L^{-1} NaOH	误差(0.01～0.5)%
弱酸	(0.002～1)mol·L^{-1}	(0.02～1)mol·L^{-1} NaOH	误差(0.1～1)%多(碱)价酸产生几个终点假使 $pK_a>7$ 终点不佳,在 Al^{3+} 和 Fe^{3+} 存在的情况下游离酸能加以测定
Ag^{+}	—	—	见"Hg_2^{2+}"
Al^{3+}	(0.01～0.1)mol·L^{-1}	0.2mol·L^{-1} NaOH 或 NaF	见"金属离子"
Ba^{2+}	0.01mol·L^{-1}	0.1mol·L^{-1} $K_2Cr_2O_7$	见"金属离子"
碱	(0.002～1)mol·L^{-1}	(0.002～1)mol·L^{-1} HCl	误差(0.2～1)%
Be^{2+}	(10～40)mg	0.5mol·L^{-1} NaOH	误差 1%
Br^{-}	—	—	见"Cl^{-}"
CN^{-}	—	—	见"Cl^{-}"
CO_3^{2-}	—	—	见"碱"
Ca^{2+}	100mg	0.25mol·$L^{-1}$$(NH_4)_2C_2O_4$	误差 1%在 $\varphi^{①}=50\%$ CH_3OH 中滴定,用于炉渣分析,亦可见"金属离子"
Cd^{2+}	—	—	见"金属离子"
Cl^{-}	(0.00002～0.02)mol·L^{-1}	(0.001～0.1)mol·L^{-1} $AgNO_3$,0.05mol·L^{-1} AgAc 或 0.01mol·$L^{-1}$$Hg(NO_3)_2$	其他卤化物;CN^{-},及 SCN^{-} 亦可被滴定
Co^{2+}	—	—	见"金属离子"
Cu^{2+}	—	—	见"金属离子"
丁二酮肟	0.1mmol	0.005mol·L^{-1} $NiSO_4$ 或 $CoSO_4$	在氨性介质中滴定
F	0.01～0.03mol·L^{-1}	0.03mol·L^{-1} $La(Ac)_2$,$Al(NO_3)_3$或 $Th(NO_3)_4$	误差 1%
	(4～6)mg	0.02mol·L^{-1} $Th(NO_3)_4$	误差 0.2%
Fe^{2+}	(0.0001～0.02)mol·L^{-1}	(0.002～0.02)mol·L^{-1} $KMnO_4$	在酸性溶液中滴定
		(0.005～0.1)mol·L^{-1} KCN	
Fe^{3+}	—	—	见"金属离子"
Hg^{2+}	(0.001～0.1)mol·L^{-1}	(0.005～0.1)mol·L^{-1} NaCl 或 KSCN	误差(0.1～0.5)% Ag^{+}亦能被滴定
I^{-}	—	—	见"Cl^{-}"
IO_3^{-}	0.04mmol	0.04mol·L^{-1} HCl	在过量 KI 和 $Na_2S_2O_3$ 存在情况下滴定
K^{+}	8mg	0.1mol·$L^{-1}$$NaB(C_6H_5)_4$	误差 0.5%
镧系	—		见"金属离子"
金属离子	(0.0002～0.005)mol·L^{-1}	(0.002～0.1)mol·L^{-1}EDTA	误差(0.1～1)% Ba,Ca,Cd,Co,Fe,镧系,Mg,Mn,Ni,Pb,Sr,Th,U 和 Zn 能被滴定
	(0.01～0.05)mol·L^{-1}	0.1mol·L^{-1} 8-羟基喹啉	Al,Cu,Fe 和 Zn 能被滴定
Mg^{2+}	—	—	见"金属离子"
Mn^{2+}	—	—	见"金属离子"
NH_3	(0.2～2)μg·ml^{-1}	0.03mol·L^{-1} H_2SO_4	适合于 Sobel 微量方法
			NH_3 吸收于过量 0.01mol·L^{-1}HCl 以后亦可用 0.01mol·$L^{-1}$$Na_2CO_3$ 作反滴定
Ni^{2+}	—	—	见"金属离子"
氮川三乙酸(三乙酸氨)	0.1g	0.05mol·L^{-1} $CuCl_2$	
氧代四环素	0.1g	0.01mol·L^{-1} EDTA	间接:在 pH2 加过量 0.01mol·L^{-1} $FeCl_3$ 和用 EDTA 反滴定
Pb^{2+}	—	—	见"金属离子"

续表

滴定的物质	范　围	滴　定　剂	注　　解
SCN^-	—	—	见"Cl^-"
SO_4^{2-}	(0.1～0.8)mg	0.1mol·L^{-1} $Ba(Ac)_2$	在 φ=50% 1,4-二氧六环水溶液中滴定
	(0.1～10)mg	(0.01～0.1)mol·L^{-1} $BaCl_2$	误差(1～2)%，在 φ=(30～50)% C_2H_5OH 水溶液中滴定，用于测定钢中的S
Sr^{2+}	—	—	见"金属离子"
Th^{4+}	0.5mmol	0.025mol·L^{-1} $Th(NO_3)_4$	间接：加过量草酸盐和反滴定，也可以直接用 NaF 来滴定
Tl^+	(0.05～0.2)mmol	0.2mol·L^{-1} $NaB(C_6H_5)_4$	误差1%，Cd，Cu，HAc，H_2SO_4，Na 和 Zn 不干扰
UO_2^{2+}	—	—	见"金属离子"
Zn^{2+}	—	—	见"金属离子"

① φ 为体积分数。

二、在非水介质中的高频滴定

表 4-10　在非水介质中的高频滴定[3]

滴定的物质	范　围	滴　定　剂	溶　剂	注　　解
酸类	(0.0002～0.02) mol·L^{-1}	(0.01～0.1) mol·L^{-1} $NaOCH_3$	C_6H_6-CH_3OH 或二甲基甲酰胺	已报道过50种酸包括邻氨基苯甲酸苯甲酸顺式丁烯二酸，萘二甲酸，邻苯二酸，水杨酸及其他一元和多元羧酸，HCl，8-羟基喹啉，酚类，甲苯磺酸
氨基酸类	(0.0004～0.02) mol·L^{-1}	0.1mol·L^{-1} $HClO_4$	冰乙酸	
碱类	(0.005～0.02) mol·L^{-1}	0.1mol·L^{-1} $HClO_4$	冰 HAc，C_6H_6—CH_3OH 或 CH_3COCH_3—CH_3OH	已报道过40种碱包括放线菌素，胺类，苯胺，联苯胺，8-羟基喹啉，氧代四环素，季铵盐类，膦类，哌嗪（对二氮己环），吡啶，典型的误差为(0.5～2)%某些工作者已经能够滴定对硝基苯胺（pK_b=12)①
硼酸	0.1mol·L^{-1}	1mol·L^{-1} NaOH 或 $(CH_3)_2NH$	CH_3OH	在甘油（甘露糖醇，果糖）存在的情况下滴定
NH_4^+ 盐	(0.0002～0.006) mol·L^{-1}	(0.01～0.1) mol·L^{-1} $NaOCH_3$	二甲替甲酰胺	
酚类，甲酚类，烯醇类，萘酚类，喹噁啉（对二氮（杂）萘）	(0.3～10) mg	(0.02～0.1) mol·L^{-1} $NaOCH_3$	C_6H_6-CH_3OH 或乙二胺	误差1%
羧酸类的盐	(10～100) mg	0.1mol·L^{-1} $HClO_4$	C_6H_6—CH_3OH	对 Ca、K 和 Na 盐误差为(0.2～0.7)%

① K_b 为碱的电离常数。

三、高频法测量组成或取决于组成的性质

表 4-11　高频法测量组成或取决于组成的性质[3]

测量的类型	注　　解	示　　例
简单系统的分析	任何均相二元系统的组成能予以测定，其精密度随着纯粹组分的介电常数之间的差别增加而增加，当控制温度时，大约±0.1%的组成差别能够时常加以检定，含 H_2O 的三元系统可通过用干燥剂除去 H_2O 之前和之后的测量加以分析	脂族烃类和环烃类，H_2O-醇，C_4H_9OH-C_3H_7OH，间和对二硝基苯，HCl-C_6H_6，植物油-矿（物）油等

续表

测量的类型	注　　解	示　　例
简单系统的分析	含有电解质的导电系统能加以分析，其精密度随着电介质浓度的增加而降低	H_2O-1,4-二氧六环-KCl
	扩大了标度的仪器，甚至当纯粹组分的介电常数的差别只有百分之几时也能给出"良好"的准确度	C_6H_6（介电常数（ε）=2.27）+$C_6H_5CH_3$（ε=2.38）
色谱法和连续分析	使色谱纸在两个靠近而平行的电极间通过，可将纸色谱上的区域定位，并可以测定其中的电解质或非电解质的量	
	通过色谱柱的区带行程可用夹在色谱柱底部附近的一对小电极来追随（跟踪）	（1）用C_4H_9OH-$CHCl_3$洗提液在SiO_2上分离每种为0.1mg的4种羧酸 （2）在Al_2O_3上，牛肝不皂化部分的离析 （3）在氟硅酸柱上用C_6H_6或C_2H_5OH洗提液分离0.5m·mol量的醇、$(C_2H_5)_2O$、CH_3COCH_3、$C_6H_5NH_2$、C_6H_5OH、C_6H_6和$C_6H_5NO_2$
	柱的流出液或流分可以使之通过具有1ml或更大一些体积的高一频池来监测	（1）用反相分配色谱法（固定相=C_7H_{16}-$CHCl_3$-异-$C_8H_{17}OH$或C_4H_9OH；流动相=H_2O-CH_3-OH）分离（0.3～4）mg试样游离的和共轭的肝汁酸（pK_a≤5） （2）用1,4-二氧六环-H_2O-HAc载带通过-Al_2O_3或SiO_2柱，前沿分析脂肪族的，芳香族和环烷烃类 （3）监测水中的$Na_2S_2O_3$（1/60000） （4）在一含有非芳（香）族化合物（ε=2.3～2.6）的石油精炼流中监测芳香烃类（ε=1.9～2.1）
配位化合物	从用配位体滴定时所获的滴定曲线中的突跃位置可以测定络合物的组成，或采用其他技术	金属离子+甘氨酸或EDTA；内络合物（例如Ni-丁二酮肟）
液体的介电常数	和已知介电常数的液体比较，在1～80范围能给出良好的准确度；用一扩大了标度的仪器在一较小的范围也可以得到较好的准确度，导电的物质会降低可达到的准确度	
反应-速率常数	测量高频电导随时间的改变	（1）从（0.01～0.2）×10^{-3}mol·L^{-1}溶液中沉淀$BaSO_4$ （2）低级脂族酯的水解（（0.0001～0.2）mol·L^{-1}酯+（0.004～0.4）mol·L^{-1} NaOH） （3）低级脂肪族的初级和第二硝基烷的中和（0.01mol·L^{-1}硝基烷+0.001mol·L^{-1} NaOH）
非均相系统中的水	典型的范围和误差：（0～3%），±0.02%，（0～20%），±0.5%	（1）在固体中的，例如饼干、奶油、谷物、面粉类，盐（NaCl，$NaNO_3$），织品，木料等 （2）在液体中的，参见上面的"简单系统"分析一项
混杂的	导电的和不导电的相间界面的定位	
	经由沉降速率测量质点的大小，测量组成的变化	在C_6H_6-$C_6H_5NO_2$介质中的SiO_2质点，在活株（vivo）中植物汁液

参考文献

1　高小霞等．电分析化导论．北京：科学出版社．1986．34，49～55

2　Dobas D.，Electrochemical Data. Amsterdam-Oxford-New York：Elesevier Scientific Publishing Company. 1975，Table 72，Table 69

3　Meites L. Handbook of Analytical Chemistry（1st Edition）. New York：Megraw-Hill Book Company INC. 1963：5-35～5-37，5-204～5-208

第五章　安培滴定法

安培滴定法是观察电流变化来确定滴定终点的一类伏安滴定法。它可以分为使用一个极化电极的安培滴定法（或称极谱滴定法）和使用两个极化电极的双安培滴定法（或称永停终点法）两种方法。

第一节　单电极安培滴定法[1]

一、概　　述

在安培滴定中可以从电流（恒电位的）对滴定剂的体积作图并采用直线交叉法来确定化学计量点；获得的各种类型滴定曲线的形状如图 5-1 所示。

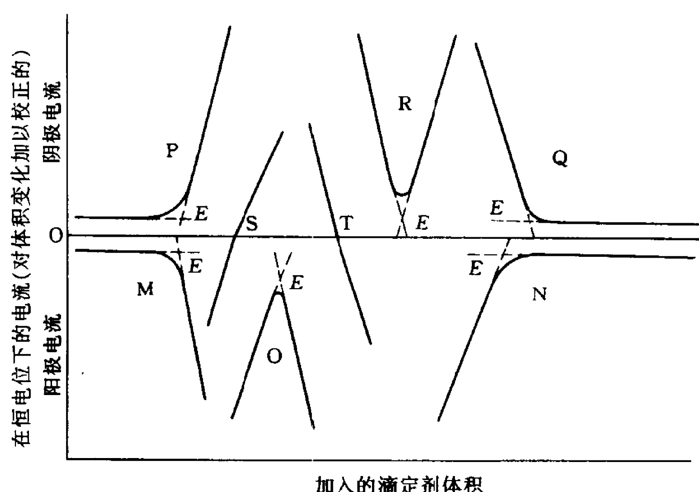


图 5-1　经过选择的理想的安培滴定曲线的形状（E 为终点）

表 5-1 为相当于各种类型的安培滴定曲线的反应物的电化学行为，表中第一栏的字母表示各种类型的安培滴定曲线，这些曲线已在图 5-1 中描出且采用了相同的字母使之一致。在表的其余各栏表头上符号“R”指的是在恒电位滴定中所涉及的物质为电还原，而“O”则指的是电氧化。因此在表内，凡在栏头上标以“R”，则栏中的“＋”号意指在滴定的条件涉及的物质是电还原的，而栏头上标以“O”时，则指该物质是电氧化的，反之若栏中用“－”号，则意指该物质在这些条件下分别表示不会电还原或电氧化。例如表的第一列表示某一物质，假使在选定的电位下，用一既不会氧化也不会还原的试剂来滴定时，则该物质能被氧化但不被还原，认为能获得具有像图 5-1 中 M 同样形状的曲线。以同样标记字母（M、O……）重复记入表中意指在二者择一的方式中可以获得同一类型的滴定曲线。

在安培滴定中所用试剂较被滴定的溶液要浓得多（50～100 倍或更多倍的浓度），这样因加入试剂的体积引起稀释在理论上须加校正这一点通常可以完全忽略，滴定曲线可由测量的电流对滴定剂的体积的简单作图绘出。但当滴定剂比上述浓度更稀，特别是在化学计量点处

有更大曲率时，则要找到作图的两直线部分的交点需要外推得相当长，则电流应乘以 $(V+v)/V$ 一项以校正稀释，此处 V 为被滴定溶液的体积，v 是所加试剂的体积。

表 5-1　相当于各种类型的安培滴定曲线的反应物的电化学行为

曲线类型	试剂		被滴定物质		指示剂			
					开始时加入的		就地（从中）产生的	
	R	O	R	O	R	O	R	O
M	−	−	−	+	−	−	−	−
M	−	−	−	−	−	−	−	+
N	−	−	−	+	−	−	−	−
O	−	+	−	+	−	−	−	−
O	−	−	−	+	−	−	−	+
P	+	−	−	−	−	−	−	−
P	−	−	−	−	−	−	+	−
Q	−	−	+	−	−	−	−	−
Q	−	−	−	−	+	−	−	−
R	+	−	+	−	−	−	−	−
R	−	−	+	−	−	−	+	−
S	+	−	−	+	−	−	−	−
T	−	+	+	−	−	−	−	−

进行一种安培滴定的电位，通常选择在相当于滴定中涉及的电活性物种之一（或有时是几种）——被滴定的物质、试剂、产物或终点指示剂的直流伏安谱上的极限电流范围；关于安培滴定电流类型的分类见表 5-2。

表 5-2　安培滴定中所得电流类型的分类

电活性物种的作用：在滴定中	电活性物种的作用：在电极过程中	分类号码	电活性物种的作用：在滴定中	电活性物种的作用：在电极过程中	分类号码
试剂	电子接受体	I_c	指示剂：从一开始起加入的	电子接受体	IV_c
	电子给予体	I_a		电子给予体	IV_a
被滴定的物质	电子接受体	II_c	就地产生的	电子接受体	V_c
	电子给予体	II_a		电子给予体	V_a
产物	电子接受体	III_c			
	电子给予体	III_a			

二、单电极安培滴定法的应用

表 5-3 是某些物质的安培滴定方法和条件，表中被滴定物质无机部分以元素符号的英文字母顺序编排。指示电极的电位是对饱和甘汞电极而言，例外的情况，如对内部汞池而言，则加以说明。

指示电极和参考电极用下述缩写符号表示：

DM	滴汞电极	RP	旋转铂电极
MP	汞池电极	VP	振动铂电极
SCE	饱和甘汞电极	HMDE	悬汞电极

第 9 栏“滴定曲线形状”见图 5-1 及表 5-1 的说明。

第 10 栏“电流类型”采用的号码见表 5-2 的说明。

表 5-3 安培滴定法的应用

被测定的物质	试剂	滴定介质		指示电极电位 E/V	电极		滴定反应或方法步骤等	滴定曲线的形状	电流类型	电极反应	精密度和准确度，可测浓度范围，干扰等	文献
		溶剂	支持电解质		指示	参比						
Al^{3+}	$0.6mol\cdot L^{-1}NaF$	50% C_2H_5OH 水溶液	$NaCl+1\times10^{-3}mol\cdot L^{-1}FeCl_3$（极谱指示剂）	±0.00	DM	SCE	$Al^{3+}+6F^-=AlF_6^{3-}$ $Fe^{3+}+6F^-=FeF_6^3$	Q	N_c	$Fe^{3+}+e=Fe^{2+}$	$10^{-2}mol\cdot L^{-1}$，相对标准偏差：0.1%～0.5%	3
As^{3+}	$0.002mol\cdot L^{-1}KBrO_3$	H_2O	$0.05mol\cdot L^{-1}$ KBr $+1mol\cdot L^{-1}HCl$	+0.20	VP	SCE	$3As^{3+}+BrO_3^-+6H^+=3As^{5+}+Br^-+3H_2O$； $BrO_3^-+5Br^-+6H^+=3Br_2+3H_2O$	P	V_c	$Br_2+2e=2Br^-$	$5\times10^{-4}mol\cdot L^{-1}$，相对标准偏差<0.1%	2
As^{3+}（各种水中）	BrO_3^-	H_2O	—	0.2～0.3	RP	SCE	用 $Fe(OH)_3$ 共沉淀 As 和共存的矿化有机物并通过 $AsCl_3$ 的蒸馏和滴定	—	—	—	5μg As_2O_3/100ml，平均误差：±3%	4
As^{3+}	$(0.004\sim0.04)mol\cdot L^{-1}Ca(ClO)_2$	H_2O	$(0.00125\sim0.24)mol\cdot L^{-1}$ KBr $+0.15\sim0.17mol\cdot L^{-1}NaHCO_3$	+0.20	RP	SCE	$As^{3+}+H_2O+ClO^-=As^{5+}+Cl^-+2OH^-$； $ClO^-+Br^-=BrO^-+Cl^-$	P	V_c	$BrO+H_2O+2e=Br^-+2OH^-$	$10^{-3}mol\cdot L^{-1}$，相对标准偏差：1%～2%	2
As^{5+}			见 PO_4^{3-}									
As^{5+}			TSH		HMDE	SCE						6
Ag（Ag-Cu 合金 Ag-In 合金）		二硫代氨基甲酸钾水溶液	pH＝5.0～5.5 乙酸缓冲液	0.8～0.9	Pt	SCE						5
Au^{3+}（$5\times10^{-7}\sim10^{-3}mol\cdot L^{-1}$）	$HgClO_4$	H_2O	$(0.05\sim1.0)mol\cdot L^{-1}H_2SO_4$ 或 $(0.1\sim2.0)mol\cdot L^{-1}HNO_3$	+1.4	RP	Hg_2I_2/Hg	—	P	—	—	(2.5～3900)μg 的 Au，相对标准偏差：0.34%～1.49%	2
Au^{3+}（$3\times10^{-6}\sim10^{-3}mol\cdot L^{-1}$）	红氨酸	H_2O	HNO_3+HCl	0.4～0.6 记录 Au^{3+} 的还原电流；或 0.6，记录试剂的氧化电流	RP	SCE	试样（矿）溶于王水，用 H_2O_2 处理，除去 HNO_3，过滤，滤液中 Au^{3+} 用有 20%KSCN 存在的 $HgNO_3$ 还原为 Au，重新溶于王水，部分蒸发，取出部分滴定，试剂与 Au^{3+} 以 1∶1 反应，并还原为 Au^+ 然后被络合	—	—	—		2

续表

被测定的物质	试剂	滴定介质		指示电极电位 E/V	电极		滴定反应或方法步骤等	滴定曲线的形状	电流类型	电极反应	精密度和准确度，可测浓度范围，干扰等	文献
		溶剂	支持电解质		指示	参比						
Ba^{2+}	0.01mol·$L^{-1}Li_2SO_4$	H_2O	0.05mol·$L^{-1}(C_2H_5)_4NBr$ 在 C_2H_5OH 中的溶液	−2.00	DM	SCE	$Ba^{2+}+SO_4^{2-}=BaSO_4\downarrow$	Q	Ⅰ$_c$	$Ba^{2+}+2e=Ba$	10^{-3}mol·L^{-1}，相对标准偏差：0.5%～1%；10^{-5}mol·L^{-1}为>3%	2
Be	偶氮胂试剂Ⅰ		pH＝6.8～7.4	+0.65	Pt	SCE	利用试剂的氧化波					2
Bi	0.02mol·L^{-1}EDTA	H_2O	HNO_3，pH＝1～2	−0.18 ±0.02	DM	SCE	$Bi^{3+}+H_2Y^{2-}=BiY^-+2H^+$	Q	Ⅰ$_c$	$Bi^{3+}+3e=Bi$	10^{-4}mol·L^{-1}，相对标准偏差：0.5%～1%	2
Br^-	(0.001～0.05)mol·$L^{-1}AgNO_3$	50%CH_3COCH_3水溶液	0.8mol·$L^{-1}HNO_3$	+0.05	RP	SCE	$Ag^++Br^-=AgBr\downarrow$	P	Ⅰ$_c$	$Ag^++e=Ag$	10^{-4}mol·L^{-1}，相对标准偏差：2%～3%	2
Ca^{2+}	0.05mol·L^{-1} EDTA	H_2O	(0.16～0.23) mol·L^{-1} KOH + 0.08 mol·L^{-1} KCl +2×10^{-3}mol·$L^{-1}K_2ZnO_2$(极谱指示剂)	−1.70	DM	SCE	$Ca^{2+}+Y^{4-}=CaY^{2-}$；$ZnO_2^{2-}+2H_2O+Y^{4-}=ZnY^{2-}+4OH^-$	①	Ⅳ$_c$	$ZnO_2^{2-}+2H_2O+2e=Zn+4OH^-$	10^{-6}mol·L^{-1}，相对标准偏差：0.5%～1%	2
Ca^{2+}及Mg^{2+}（硬水或血清中）	EGTA对Ca^{2+} EDTA对Mg^{2+} (0.01mol·L^{-1}～0.001 mol·L^{-1}按样品的浓度而定)	H_2O	0.1mol·L^{-1} NH_3 + 0.1mol·L^{-1} NH_4NO_3 用NaOH调节至pH为11	+1.2	PbO_2涂于12×1mmPt丝封闭于玻璃中	SCE	Ca^{2+}、Mg^{2+} $+HY^{2-}\rightarrow CaY^{2}$、$MgY^{2-}+2H^+$ HY^{2}表示EGTA或EDTA	M (Ca^{2+}) P (Mg^{2+})	Ⅰ$_a$ Ⅰ$_a$	— —	Ca 408μg·g^{-1} Mg 240μg·g^{-1}，偏差分别为：1.7及1.4μg·g^{-1} Ca 40.2μg·g^{-1}Mg 24.0 μg·g^{-1}偏差分别为0.1及0.3μg·g^{-1}	2
Ca^{2+}	EDTA	H_2O					线性电位扫描极谱法为终点指示法间接滴定法				(10^{-5}～10^{-2}) mol·L^{-1}	7
Cd^{2+}	EDTA	H_2O					直接滴定法，线法电位扫描极谱法为终点指示法				(10^{-5}～10^{-2}) mol·L^{-1}	7
Cd^{2+}	0.02mol·L^{-1}EDTA	H_2O	pH＝10～11 pH4.6	0.6 0.9	RP RP	SCE SCE	Tl^+作指示剂 Mn^{2+}作指示剂					8
Cd^{2+}	EDTA	H_2O	(0.01～0.1) mol·L^{-1} KNO_3	−0.70 ±0.05	MP	SCE	$Cd^{2+}+Y^{4-}=CdY^{2}$	Q	Ⅰ$_c$	$Cd^{2+}+2e=Cd$	10^{-7}mol·L^{-1}，相对标准偏差：1%～2%	2

续表

被测定的物质	试剂	滴定介质		指示电极电位 E/V	电极		滴定反应或方法步骤等	滴定曲线的形状	电流类型	电极反应	精密度和准确度，可测浓度范围，干扰等	文献
		溶剂	支持电解质		指示	参比						
Ce^{3+}	0.01mol·L^{-1} $K_3Fe(CN)_6$	H_2O	3.6mol·L^{-1} K_2CO_3	±0.00	RP	SCE	$Ce^{3+}+Fe(CN)_6^{3-}=Ce^{4+}+Fe(CN)_6^{4-}$	S	I_a, I_c	$Ce^{3+}=Ce^{4+}+e$；$Fe(CN)_6^{3-}+e=Fe(CN)_6^{4-}$	10^{-5}mol·L^{-1}，相对标准偏差：0.5%～1%	2
Ce^{4+}（褐簾石中，0.3%）	半胱氨酸	H_2O	(0.05～0.5) mol·L^{-1} H_2SO_4 或（0.1～1）mol·L^{-1} HCl	+0.2	RP	$Hg\text{-}Hg_2I_2$	Ce^{4+}-半胱氨酸反应为4∶1	—	—	—	(2×10^{-6}～2×10^{-3}) mol·L^{-1}（0.5mol·L^{-1} H_2SO_4）（3×10^{-6}～3×10^{-4}）mol·L^{-1}（0.1 mol·L^{-1}HCl）	2
Ce^{4+}（褐簾石中 5.88%）	1×10^{-3} mol·L^{-1}α-萘胺	H_2O	(0.15～4.15) mol·L^{-1} H_2SO_4 或（1～3）mol·L^{-1} HCl	0.4	RP	$Hg\text{-}Hg_2I_2$	Ce^{4+}-萘胺反应为4∶1	—	—	—	(0.1793～1.7936) mg Ce^{4+}/25ml 相对标准偏差1.12%～3.53% MnO_4^-，VO_3^- 干扰	2
Cl^-	(0.001～0.5) mol·L^{-1} $AgNO_3$	50%～75% CH_3COCH_3 水溶液	0.8mol·L^{-1} HNO_3	+0.05	RP	SCE	$Ag^++Cl^-=AgCl\downarrow$	P	I_c	$Ag^++e=Ag$	10^{-3}mol·L^{-1}，相对标准偏差：0.1%～0.5%	2
Cl^-、ClO^-，ClO_2^-，ClO_3^- 及 ClO_4^-	$AgNO_3$	H_2O	用 0.1mol·L^{-1} HAc，0.1 mol·L^{-1} KAc 调节至 pH＝8～8.5，加 10ml1mol·L^{-1} KNO_3，10ml 0.2%动物胶，稀至 100ml 当 Cl^- 为 10^{-4}mol·L^{-1} 时加 5ml 0.1mol·L^{-1} $Ba(NO_3)_2$ 及 25%体积甲醇以除去溶于样品中的 CO_3^{2-} 并降低 AgCl 的溶解度	短路	RP（1000转）	SCE	混合物用适当的还原剂还原成氯化物：ClO^- 用亚砷酸钠在 pH＝8～10 还原；ClO^- 及 ClO_2^- 在室温用硼氢化钾在 pH＝2～7 还原；而 ClO^-、ClO_2^- 及 ClO_3^- 用亚硫酸在酸性范围还原；ClO^-，ClO_2^-，ClO_3^- 及 ClO_4^- 用 $NaNO_2$ 在镍坩埚中熔融还原	P	I_c	$Ag^++e=Ag$	10^{-4}mol·L^{-1}（对每个离子）误差±3%	2

续表

被测定的物质	试剂	滴定介质		指示电极电位 E/V	电极		滴定反应或方法步骤等	滴定曲线的形状	电流类型	电极反应	精密度和准确度，可测浓度范围，干扰等	文献
		溶剂	支持电解质		指示	参比						
CN^- 和丙酮合氰化氢	$AgNO_3$	H_2O	对 CN^-，pH9.07 对丙酮合氰化氢	0.23	RP 短路于 $Hg\text{-}Hg_2I_2$	SCE	在 pH 9.07 滴定游离 CN^- 求得其含量然后加入 NH_3 从而释放出 CN^- 再加以滴定，求得其含量	P	I_c	$Ag^+ + e = Ag$	—	2
Co^{2+}	(0.01～0.1) mol·L^{-1} 1-亚硝基-2-萘酚（Hnp）于 50%～60% HAc 中的溶液	H_2O	(0.1～0.2) mol·L^{-1} NaAc+0.1mol·L^{-1} HAc	−0.60	DM	SCE	$Co^{2+} + 4Hnp = Co_2H_2(np)_4 + 2H^+$（固体）	P	I_c	$Hnp + 4H^+ + 4e = C_{10}H_6(OH)(NH_2) + H_2O$	10^{-3}mol·L^{-1}，相对标准偏差：0.1%～0.5%；10^{-4}mol·L^{-1} 时为 1%～2%	2
Cr^{3+} (10^{-6} mol·L^{-1})	Bi^{3+} (10^{-3}mol·L^{-1}，反滴法)	H_2O	试液调节至 pH 为 3.5，加过量的 EDTA（10 倍于 Cr^{3+} 的量）	0.33	RP	SCE	加过量 EDTA 的试液在沸水浴热 30min，冷却，用 0.5mol·L^{-1} $HClO_4$ 调节至 pH 为 2，转移至 H-电解池的滴定室，然后以 Bi^{3+} 滴定	—	—	—	0.25μgCr^{3+} 标准偏差为 5%；10 倍量的 Fe^{3+}，Cu^{2+}，Ni^{2+}，V^{4+} 可消除；Mg^{2+} 及 Al^{3+} 干扰	2
Cu^{2+}	0.02mol·L^{-1} 铜铁试剂 (NH_4CuP)	H_2O	Ac^-，柠檬酸盐，邻苯二酸盐，或酒石酸盐缓冲液，pH=5～6	−0.50	DM	SCE	$Cu^{2+} + 2CuP^- = Cu(CuP)_2$	Q	I_c	$Cu^{2+} + 2e = Cu$	10^{-4}mol·L^{-1}，相对标准偏差：0.5%～1%	2
	(0.02～0.2) mol·L^{-1} 六氢化铜铁试剂	H_2O	试样溶液用 Ac^-，邻苯二酸盐缓冲液调至 pH=4.6～6.1	−0.50	DM	SCE	—	—	—	—	(1～40)mg，误差范围：−1.6%～6%	2
	二硫代草酰胺（即红氨酸）	H_2O	HAc-NaAc 缓冲液 pH=4.5～4.6	−0.25		SCE	用于测定钢中和铸铁中的 Cu，因在 pH 4.5 时，铁与试剂形成低稳定性络合物，且反应很慢	—	—	—	(30～100)μg·g^{-1}Cu，Ni100 倍过量不干扰，加入三乙醇胺，Fe≤300 倍过量也允许，误差 1%～2%	
	EDTA	H_2O	(0.01～0.1) mol·L^{-1} KNO_2	−0.18 ±0.05	MP	SCE	$Cu^{2+} + Y^{4-} = CuY^{2-}$	Q	I_c	$Cu^{2+} + 2e = Cu$	10^{-7}mol·L^{-1}，相对标准偏差：1%～2%	2
	0.02mol·L^{-1}EDTA	H_2O	pH=10～11	0.6	RP	SCE	Tl^+ 作指示剂					8
			pH 4.6	0.9	RP	SCE	Mn^{2+} 作指示剂					

续表

被测定的物质	试剂	滴定介质		指示电极电位 E/V	电极		滴定反应或方法步骤等	滴定曲线的形状	电流类型	电极反应	精密度和准确度，可测浓度范围，干扰等	文献
		溶剂	支持电解质		指示	参比						
Cu^{2+}-Zn^{2+} Cu^{2+}-Cu^{+}	二乙基二硫代氨基甲酸钠	H_2O	pH=2.85～6 酸性介质		石墨	SCE						9
Cu-Ni	0.01mol・L^{-1}二硫代氨基甲酸盐	H_2O	pH=4～6 乙酸缓冲液	0.8	RP	SCE					可测定 Cu 和 Zn 比率为 5∶1 到 1∶5	10
Cu 和 Pb	灰黄霉酸(FA)	H_2O	pH = 6.0～6.5 0.1mol・L^{-1} $NaClO_4$									11
Cu-Ni	二硫代氨基甲酸盐	H_2O	pH = 5.0～5.5 乙酸缓冲液	0.8～0.9	Pt	SCE						12
Cu, Bi, Th 及 In	溶于 10% NaAc的HAc溶液中的 0.004mol・L^{-1}络合酮Ⅱ（乙二胺四乙酸钠）	H_2O	HAc 或在 NaAc 存在下的 HAc+$CHCl_3$ 为 1+1	0.95	RP 或 Ta 丝旋电极（1000 转/min）	SCE	—	P	—	—	误差<2.7%	2
Cu、Pb 及 Zn 相互存在时	二硫代羟甲胺甲烷钾	H_2O	酒石酸铵-KNO_3，pH = 7.0～8.5	−0.60	—	—	取一份，KCN 掩蔽 Cu，第一个和第二个终点分别为 Pb 及 Zn；取另一份，不加 KCN，则 Cu 和 Pb 终点重合，为 Cu+Pb 总量，第一个终点由降至 Cu 和（或）Pb 还原产生的阴极电流常数值指示，第二个终点由过量试剂存在时阳极波的出现指示	—	—	—	对（0.3～2.2）mgCu，（0.4～1.0）mgPb 及（0.7～1.3）mgZn，相对误差分别为−0.25%～+0.01%，−0.67%～0.05%，及 0.15%～−0.07%	2

续表

被测定的物质	试剂	滴定介质		指示电极电位 E/V	电极		滴定反应或方法步骤等	滴定曲线的形状	电流类型	电极反应	精密度和准确度，可测浓度范围，干扰等	文献
		溶剂	支持电解质		指示	参比						
Cu 和 Ni	2,4-二羟基苯乙酮肟	H_2O	0.5mol·L^{-1} NH_4Cl 20ml+酒精5ml+0.2%动物胶1.5ml，H_2O稀至65ml，通H_2 15min	0.45	MP	SCE	滴定Cu	Q			对(1.0～16.0)mgNi及(1.0～11.0) mgCu，平均误差<1%；Co干扰	2
				−1.25			用NH_3调节至pH=8.0～8.3滴定Ni	Q	—	—		
Fe^{3+}	0.03mol·L^{-1}铜铁试剂(NH_4Cup)	H_2O	pH=3～4含有0.05mol·L^{-1}总的柠檬酸盐或酒石酸盐	−0.50	DM	SCE	$Fe^{3+}+3CuP^-=Fe(CuP)_3$（固体）	Q	I_c	$Fe^{3+}+e=Fe^{2+}$	10^{-3}mol·L^{-1}，相对标准偏差：0.1%～0.5% 10^{-4}mol·L^{-1}，相对标准偏差：1%～2%	2
	(0.02～0.2) mol·L^{-1}六氢化铜铁试剂	H_2O	pH=3～5	−0.50	DM	SCE	—		—	—	(1～25) mgFe误差范围：−4.6%～5%，PO_4^{3-}和F^-不干扰	2
Ga^{3+}	(0.001～0.01)mol·L^{-1} 2-氨基丙二酰脲-N,N'-二乙酸		pH=2～3	0.8	石墨	SCE	试剂+Ga^{3+}为1+1，测量基于试剂过量时的氧化波，用于金属铝中Ga的测定	P	—	—	≥1.4×10^{-5}mol·L^{-1}的Ga	2
			pH=1～2		—						≥6.4×10^{-5}mol·L^{-1}的In	
Hg^{2+}	硫代乙酰胺	H_2O	4-氨磺酰苯甲酸钠-NaOH溶液	0.7	—	SCE	—	—	—	—	(10^{-4}～10^{-3}) mol·L^{-1}的汞相对误差≤4%	2
	8-巯基喹啉	H_2O	1g矿物、矿石用5ml HNO_3+10ml H_2SO_4，在(70～80)℃热(30～35)min，出现SO_3，溶液再热3min	—	—	—	Hg^{2+}+8-巯基喹啉的为1+2	—	—	—	适合于含0.01%～2% Hg的矿物、矿石岩石样品的分析	2

续表

被测定的物质	试剂	滴定介质		指示电极电位 E/V	电极		滴定反应或方法步骤等	滴定曲线的形状	电流类型	电极反应	精密度和准确度，可测浓度范围，干扰等	文献
		溶剂	支持电解质		指示	参比						
汞矿中的Hg	0.01mol·L^{-1}氨基硫脲	H_2O	(0.2～0.5)g矿石，溶于5ml HNO_3，0.5g $KMnO_4$逐次加入，过30min，热至沸，5ml H_2O，3% H_2O_2至$KMnO_4$破坏，用H_2SO_4蒸发破坏过量H_2O_2，稀至(20～30)ml [(0.15～0.5)mol·$L^{-1}H_2SO_4$]	1.0	Pt	SCE	—	—	—	—	测定(0.1～3)mg Hg，相对误差≤3%，10倍过量的Cu^{2+}不影响，Cl^- <0.1mol·L^{-1}不干扰	2
Hg^{2+}	10-氨基异蒿薇引杜林酮		10%～20% C_2H_5OH，pH3.5	0.3	—	SCE	Hg^{2+}与10-氨基异蒿薇引杜林酮或2-氨基夹氧氮蒽-3-酮的比为2∶1	—	—	—	测定(25～100)μg的Hg^{2+}，标准偏差≤2μg，Cl痕量干扰，Hg^+，Cu^{2+}，Pd^{2+}，Fe^{3+}引起正误差	2
Hg-In、Hg-Ni	二硫代氨基甲酸盐	H_2O	pH=5.0～5.5乙酸缓冲液	0.8～0.9	Pt	SCE						12
	2-氨基夹氧氮蒽-3-酮		pH=5.5～6									
I_2	0.005mol·L^{-1} $Na_2S_2O_3$	H_2O	0.02mol·$L^{-1}H_2SO_4$	+0.20	RP	SCE	$I_2+2S_2O_3^{2-}=2I^-+S_4O_6^{2-}$	Q	I_c	$I_2+2e=2I^-$	10^{-6}mol·L^{-1}，相对标准偏差：0.1%～0.5% 10^{-7}mol·L^{-1}，相对标准偏差：>3%	2
I^-	0.002mol·$L^{-1}KIO_3$	H_2O	1mol·L^{-1} H_2SO_4	+0.65	RP	SCE	$5I^-+IO_3^-+6H^+=3I_2+3H_2O$	N	I_c	$2I^-=I_2+2e$	10^{-5}mol·L^{-1}，相对标准偏差：0.1%～0.5% 10^{-6}mol·L^{-1}，相对标准偏差：2%～3%	2
		H_2O	1mol·L^{-1} H_2SO_4+0.01mol·L^{-1} KCN	+0.65	RP	SCE	$2I^-+IO_3^-+3HCN+3H^+=3ICN+3H_2O$	N	I_c	$I^-+HCN=ICN+H^++e$	10^{-5}mol·L^{-1}相对标准偏差：0.1%～0.5% 10^{-6}mol·L^{-1}相对标准偏差：0.5%～1%	2
	$K_2Cr_2O_7$	H_2O	4mol·L^{-1} HCl或$\frac{4}{3}$mol·$L^{-1}H_3PO_4$	—	—	—	本法用于测定KBr或KIO_4中的I^-或矿泉水中<45mg·$L^{-1}I^-$	—	—	—	(0.6～3.8)mg I^-误差>1.0% Br^- 5000倍过量Cl^- 6000倍过量不干扰	2

续表

被测定的物质	试剂	滴定介质		指示电极电位 E/V	电极		滴定反应或方法步骤等	滴定曲线的形状	电流类型	电极反应	精密度和准确度，可测浓度范围，干扰等	文献
		溶剂	支持电解质		指示	参比						
I^-	(0.001～0.05)mol·$L^{-1}AgNO_3$	H_2O	0.8mol·L^{-1} HNO_3	+0.05	RP	SCE	$Ag^+ + I^- = AgI$（固体）	P	I_c	$Ag^+ + e = Ag$	10^{-4}mol·L^{-1}，相对标准偏差：2%～3%	
I^-（在Br^-，Cl^-存在下）	1×10^{-3}mol·L^{-1} $K_3Fe(CN)_6$	H_2O	8mol·L^{-1} H_2SO_4	0.50	Pt	SCE	用于测定油井水中57μg·$ml^{-1}I^-$，总试样体积为20ml	—	—	—	灵敏度1.5μg·$ml^{-1}I^-$相对标准偏差5%～10%，3000倍Cl^-，1500倍Br^-不干扰	2
IO_3^-	—	H_2O	—	—	—	—	加过量的KI，测定方法条件如同I_2	—	—		—	2
Ir	$FeSO_4$	H_2O	稀H_2SO_4	0.5	Pt	SCE	Ir(Ⅳ)→Ir(Ⅲ)					15
H_2O_2	$KMnO_4$（在F^-存在下）	H_2O	混以H_2SO_4及NaF（为使形成较稳定的MnF_4^-）	0.0	RP	SCE	—	—	—	—	(6～10) mg H_2O_2测定误差≤1%	2
K^+							沉淀为$KB(C_6H_5)_4$，测定见$B(C_6H_5)_4^-$					
La^{3+}及Ce^{3+}	络合酮Ⅲ	H_2O	NaAc电解质	1.1	RP	SCE	在一份试液中用络合酮Ⅲ滴定$La^{3+}+Ce^{3+}$	—	—	—	在3+1 Ce+La误差<0.1%	2
	$S_2O_8^{2-}$						在另一份试液中滴定Ce^{3+}；用差量法求La^{3+}					
La^{3+}及Tm^{3+}	络合酮Ⅲ	H_2O	pH3，pH=4.5～5	1.1	RP	SCE	首先滴定Tm(pH3)然后滴定La(pH=4.5～5)	—	—	—	误差<0.1%	2
La^{3+}和Cr^{3+}（其中Cr^{3+}用$(NH_4)_2S_2O_8$氧化为$Cr_2O_7^{2-}$）	摩尔(Mohr)盐	H_2O	0.5mol·$L^{-1}H_2SO_4$				在一份试液中滴定$Cr_2O_7^{2-}$	—	—	—	—	
	络合酮Ⅲ	H_2O	乙酸缓冲液pH=4.5～5				在另一份试液中滴定La^{3+}	—	—	—	—	
La^{3+}+Th^{4+}和La+Sc	络合酮Ⅲ	H_2O	pH=1.8～2(0.016mol·$L^{-1}HNO_3$)	1.2	旋转Ta指示电极	SCE	先滴定Th及Sc，测量络合酮Ⅲ的氧化电流	—	—	—	分别滴定Sc及La0.004和(0.10～19.28) mg/20ml Th及La0.02和(0.10～19.2) mg/20ml相对标准偏差<3%(3～7次测定结果)	2
			加固体NaAc调节pH=4～5	1.1			再滴定La					

续表

被测定的物质	试剂	滴定介质		指示电极电位 E/V	电极		滴定反应或方法步骤等	滴定曲线的形状	电流类型	电极反应	精密度和准确度，可测浓度范围，干扰等	文献
		溶剂	支持电解质		指示	参比						
La^{3+} 等、稀土元素	茶 Scarlet 4RS	H_2O	pH = 6.5 ± 0.02								对超微量和微量稀土元素，误差<±0.8%	32
	硫羟苹果酸（TSH）	H_2O					Ce^{3+}、Ce^{4+} 共存时，Ce^{3+} 也可被滴定。Sm^{3+} Eu^{3+} 形成 1∶2 的化合物，La^{3+}、Ce^{3+}、Pr^{3+}、Nd^{3+} 形成 1∶3 的化合物				稀释到 1×10^{-4}mol·L^{-1}，在 50°C 时滴定	33
Li	$K_4Fe(CN)_6$（间接法）	H_2O	50%乙醇，pH=7.5～8.0	+0.8	—	SCE	先将 Li 沉淀为 $LiZn(UO_2)_3(Ac)_9\cdot6H_2O$，溶于 50%乙醇中，用 $K_4Fe(CN)_6$ 滴定 Zn 从而测得 Li 的含量	—	—	—	测（0.896～2.688）mg 的 Li，最大相对误差为 ±1.4%，U^{6+} 的干扰用酒石酸掩蔽使之成为酒石酸盐	2
Mn^{7+}	0.01mol·L^{-1} 8-巯基喹啉	H_2O	1mol·L^{-1} H_2SO_4	+0.8	-	SCE	第一步 MnO_4 还原为 Mn^{3+}，试剂氧化为亚磺酸；第二步 Mn^{3+} 还原为 Mn^{2+}，试剂氧化为 8,8′-联喹啉二硫化物	—	—	—	等量的 $Cr_2O_7^{2-}$ 及 10 倍量的 VO_3^- 不干扰	2
Mn^{2+}（稀碳酸锰中）	$KMnO_4$	H_2O	$Na_2H_2P_2O_7$ 中含（1～5）ml 5%络合酮 Ⅲ pH=7.0～7.5		—	—	—	—	—	—	测定（2～5）mg Mn/L，Ca^{2+}，Mg^{2+} 分别为 20 和 10 倍过量存在时，相对误差≤4.7%	2
Mn^{7+} 及 V^{5+}	α-萘胺	H_2O	0.1mol·L^{-1} H_2SO_4（对 Mn）	+0.8	RP	Hg/Hg_2I_2	Mn^{7+} + α-萘胺为 5+1，试剂能使 MnO_4^- 褪色； V^{5+} + α-萘胺为 4+1，试剂和 V^{5+} 成为蓝色亚硝基化合物，本法用于 Mn-V，Mn-Cr，V-Cr，Mn-Cr-V 的混合物和含 Mn，Cr 钢的分析	—	—	—	测（1.2×10^{-5}～2.5×10^{-3}）mol·L^{-1} 的 Mn^{7+}，（2.5×10^{-4}～5×10^{-3}）mol·L^{-1} 的 V^{5+}；$Cr_2O_7^{2-}$，Cu^{2+}，Zn^{2+}，Co^{2+}，Ni^{2+} 及 Fe 不干扰	2
MnO_4^-，CrO_4^{2-} 及 VO_4^{3-}	I^-	H_2O	（0.05～0.25）mol·L^{-1} H_2SO_4（对 MnO_4^-）3mol·L^{-1} H_2SO_4（对 CrO_4^{2-}）6mol·L^{-1} H_2SO_4（对 VO_4^{3-}）	+0.6	石墨圆盘电极	SCE	本法用于钢样分析	—	—	—	0.01mg·ml^{-1} Mn^{7+}，0.04mg·ml^{-1} Cr^{6+}，0.13mg·ml^{-1} V^{5+} 滴定 Cr^{6+}，15 倍过量 V^{5+} 不干扰；滴定 Mn^{2+}，150 倍过量的 V^{5+}，80 倍过量的 Cr^{6+}，或合计 50～100 倍过量的 Cr^{6+} 和 V^{5+} 不干扰	2

续表

被测定的物质	试剂	滴定介质		指示电极电位 E/V	电极		滴定反应或方法步骤等	滴定曲线的形状	电流类型	电极反应	精密度和准确度，可测浓度范围，干扰等	文献
		溶剂	支持电解质		指示	参比						
MnO_4^- ($KMnO_4$) $Cr_2O_7^{2-}$ ($K_2Cr_2O_7$) VO_3^- (NH_4VO_3)	$K_4Fe(CN)_6$	H_2O	(0.25～0.5) mol·L^{-1} H_2SO_4 (对 MnO_4^-) 0.5mol·L^{-1} H_2SO_4(对 $Cr_2O_7^{2-}$)(2～2.5)mol·L^{-1} H_2SO_4	+1.1	RP	SCE	—	—	—	—	测(0.014～3.5)mg Cr,(0.1～2.3)mg Mn^{7+},(0.04～2)mg V^{5+},误差均≤1%	2
Mo^{6+}	0.01mol·L^{-1} $Pb(NO_3)_2$	H_2O	0.1mol·L^{-1} NaAc + 1mol·L^{-1}HAc +0.1mol·L^{-1} KCl	−0.80	DM	SCE	MoO_4^{2-} + Pb^{2+} = $PbMoO_4$(固体)	R	I_c, I_c	$Pb^{2+}+2e$= Pb; Mo^{6+} + 3e=Mo^{3+}	10^{-5}mol·L^{-1},相对标准偏差:0.1%～0.5%	2
Mo^{6+}	二茂(络)铁	H_2O-CH_3COCH_3	$HClO_4$,H_2SO_4 或 H_3PO_4	+0.72	—	碱性 MnO_4^-	化学计量点时,试剂+Mo^{6+}为1+1,本法用于钢中钼的测定	—	—	—	Mo≥1μg 时,误差≤8%; Sn^{2+}, $S_2O_3^{2-}$, H_2O_2, NO_3^-, Ce^{4+}, MnO_4^-, VO_3^-,$Cr_2O_7^{2-}$ 和 IO_3^- 干扰	2
	(0.05～0.15)mol·L^{-1} N,N'-二苯硫卡巴戊基氧肟酸	H_2O	(4.5～6.5) mol·L^{-1} H_2SO_4	0.95	石墨电极	SCE	Mo+试剂为1+3,本法用于钢中和钼铁中Mo的测定	—	—	—	Co^{2+}, Ni^{2+}, Al^{3+}, Cr^{3+}, Mn^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Fe^{3+}, V^{4+}, Sn^{4+}, Ti^{4+}不干扰Mo的测定,Pb及W于滴定介质中形成$PbSO_4$及钨酸不干扰测定	2
Cu-Mo 及 Bi-Mo 系统中的 Mo (0.002～0.02) g·L^{-1}	苯基二硫代氨基甲酸钾	H_2O	pH2.5 到 1mol·L^{-1} H_2SO_4	0.5～0.7	Pt	SCE	Mo+试剂为1+2首先形成试剂-Mo^{6+}络合物随后部分还原 Mo^{6+}→Mo^{5+}	—	—	—	在 0.1mol·$L^{-1}$$H_2SO_4$ 中用康泼来宗Ⅱ掩蔽 Co^{2+}, Cd^{2+}, Ni^{2+}, Cr^{3+}, V^{4+}, 200 倍过量的 Fe^{3+} 及 2 倍 W^{6+}的干扰,在柠檬酸存在时 20 倍 W 不干扰	2
Na^+	$K_4Fe(CN)_6$ (间接法)	H_2O	酒石酸-HAc 于 50% C_2H_5OH, pH= 7.5～8.0	—	—	—	用 $Zn(UO_2)_3(Ac)_8$ 分级沉淀 Na^+, 滤出沉淀溶于乙醇,试剂滴定 Zn,从而测定 Na, 用于海水分析	—	—	—	—	2

续表

被测定的物质	试剂	滴定介质		指示电极电位 E/V	电极		滴定反应或方法步骤等	滴定曲线的形状	电流类型	电极反应	精密度和准确度，可测浓度范围，干扰等	文献
		溶剂	支持电解质		指示	参比						
NaN_3	$Na_2S_2O_3$	H_2O	0.02mol・$L^{-1}I_3^-$	指示电极在SCE的电位	Pt(RP)	SCE	准确量出10ml 0.2mol・L^{-1}碘-碘化物溶液于滴定池，立即加(30～70) mg NaN_3及H_2O至体积为100ml，用0.05mol・L^{-1} $Na_2S_2O_3$反滴定，同时进行空白滴定	Q	—	—	(0.3～65) mg的NaN_3	2
NH_3	(0.01～0.001)mol・L^{-1} $Ca(ClO)_2$[②]	H_2O	0.00125 mol・L^{-1} KBr + 0.15mol・$L^{-1}NaHCO_3$	+0.20	RP	SCE	$2NH_3+3BrO^-=N_2+3Br^-+3H_2O$ $ClO^-+Br^-=BrO^-+Cl^-$	P	V_c	$BrO^-+H_2O+2e=Br^-+2OH^-$	10^{-4}mol・L^{-1}，相对标准偏差：1%～2%	2
NH_3(废渣中)					石墨	SCE	废渣加水搅拌后，离心分离，清液中加入H_2SO_4和Br^-				可测定氨含量大于0.1%的废渣中的NH_3	13
N_2H_4	0.002 mol・L^{-1} $KBrO_3$	H_2O	0.05mol・L^{-1}KBr+2mol・L^{-1}HCl	+0.00	RP	SCE	$3N_2H_4+2H^++2BrO_3^-=3N_2+2H^++2Br^-+6H_2O$ $BrO_3^-+5Br^-+6H^+=3Br_2+3H_2O$	P	V_c	$Br_2+2e=2Br^-$	10^{-4}mol・L^{-1}，相对标准偏差：>3%	2
Ni^{2+}	0.1mol・L^{-1}丁二酮肟(HDMG)在96%乙醇中的溶液	H_2O	0.1mol・L^{-1} NH_4Cl + 0.5mol・L^{-1} NH_3	−1.85	DM	SCE	$Ni^{2+}+2HDMG+2OH^-=Ni(DMG)_2$(固体)$+2H_2O$	R	I_c、I_c	$Ni(NH_3)_4^{2+}+2e=Ni+4NH_3$	10^{-3}mol・L^{-1}，相对标准偏差：0.1%～0.5% 10^{-4}mol・L^{-1}，相对标准偏差：1%～2%	2
Os^{6+}	二乙基二硫代氨基甲酸钠	H_2O	0.5mol・L^{-1} H_2SO_4	0.8～1.1	Pt或石墨	SCE	在Au^{3+}存在下，从10+1到1+10的$Au^{3+}+Os^{6+}$时，两种离子均能加以滴定，首先滴定Au^{3+}然后滴定Os^{6+}，基于测量过量滴定剂的氧化电流	—	—	—	可测(0.8～30) μg・L^{-1} Os^{6+}；Ru^{6+}，Ir^{4+}及Pd^{2+}干扰，Rh^{3+}及Pt^{4+}不干扰	2
PO_4^{3-}	0.1mol・L^{-1} $UO_2(Ac)_2$在0.1mol・L^{-1}HAc中的溶液	H_2O	在20% C_2H_5OH中的0.1mol・L^{-1} KCl	约0.7V对汞池而言	DM	MP	$PO_4^{3-}+K^++UO_2^{2+}=UO_2KPO_4$(固体)	P	I_c	$UO_2^{2+}+e=UO_2^+$	10^{-4}mol・L^{-1}，相对标准偏差：0.5%～1%	2

续表

被测定的物质	试剂	滴定介质		指示电极电位 E/V	电极		滴定反应或方法步骤等	滴定曲线的形状	电流类型	电极反应	精密度和准确度，可测浓度范围，干扰等	文献
		溶剂	支持电解质		指示	参比						
Pb^{2+}	0.05 $mol \cdot L^{-1}$ $K_2Cr_2O_7$	H_2O	0.01$mol \cdot L^{-1}KNO_2$	−1.00	DM	SCE	$2Pb^{2+}+Cr_2O_7^{2-}+H_2O=2PbCrO_4+2H^+$（固体）	R	I_c，I_c	$Pb^{2+}+2e=Pb$，$Cr_2O_7^{2-}+14H^++6e=2Cr^{3+}+7H_2O$	$10^{-3}mol \cdot L^{-1}$，相对标准偏差：0.1%～0.5%	2
Pb^{2+} 及 Hg，Ag 存在下的 Pb	二硫代三羟甲基氨基甲烷钾	H_2O	氨性酒石酸铵$+KNO_3$（总浓度（0.05～0.25）$mol \cdot L^{-1}$ pH7.0～9.0	−0.2	DM	SCE	— Ag，Hg 在第一转折点为化学计量点，Pb 的化学计量点在第二转折点	M（对单独 Pb） Q，M（对 Ag，Hg 存在下的 Pb）	—	—	—	2
Pb^{2+}（非铁和铁合金以及精砂中的）	二巯基硫代吡喃酮衍生物		pH5 乙酸缓冲液	+0.7	石墨阳极	SCE	—	—	—	—	可测 0.01%～0.5%的 Pb	2
Pb^{2+}	乙氧基氨基硫脲(ETSC)	H_2O										14
	EDTA	H_2O					直接滴定法，线性扫描极谱法指示终点				$(10^{-5}\sim10^{-2})$ $mol \cdot L^{-1}$	7
Pd-Ni	二硫代氨基甲酸盐	H_2O	pH5.0～5.5 醋酸缓冲液	0.8～0.9	Pt	SCE						12
Pd^{2+}	0.6$mol \cdot L^{-1}$1，2，3-苯并三唑(BTA)	H_2O	0.4$mol \cdot L^{-1}NaAc$+0.4$mol \cdot L^{-1}$ HAc	0.50	DM	SCE	$Pd^{2+}+BTA=Pd(BTA)$（固体）	Q	I_c	$Pd^{2+}+2e=Pd$	$10^{-4}mol \cdot L^{-1}$，相对标准偏差为 0.1%～0.5%	2
	二硫代草酰胺 2×10^{-3} $mol \cdot L^{-1}$ C_2H_5OH	H_2O	pH5 乙酸盐缓冲液	−0.72	Hg	SCE	Pd^{2+}用二硫代草酰胺滴定形成 1+1 化合物，反之当试剂用 Pd^{2+}滴定则形成 1：2 化合物	R			相对误差≤±1.2%	2
Pt	$KMnO_4$	H_2O	稀 H_2SO_4	0.65	Pt	SCE	稀 HCl，先以Cu(Ⅰ)还原 Pt(Ⅳ)为 Pt(Ⅱ)空气氧化亚铜后进行氧化滴定Pt(Ⅱ)→Pt(Ⅳ)					15

续表

被测定的物质	试剂	滴定介质		指示电极电位 E/V	电极		滴定反应或方法步骤等	滴定曲线的形状	电流类型	电极反应	精密度和准确度，可测浓度范围，干扰等	文献
		溶剂	支持电解质		指示	参比						
Pu^{4+}	过量 Fe^{2+}，$K_2Cr_2O_7$ 反滴定（用 Ag^{2+} 预氧化过的）	H_2O	稀释液 HNO_3-H_2SO_4-钼酸铵，总酸度 <2mol·L^{-1}	0.9	静止 Pt 钮扣状阳极（直径 1cm）	SCE	用于钚-铝硝酸盐、钚-铀硝酸盐及钚-铀氧化物中钚的测定	—	—	—	标准偏差：0.05%由 Ag^{2+} 氧化所得的 Ce^{4+}、Cr^{6+}、Mn^{7+} 可用 As^{3+} 在 Os^{8+} 催化剂存在下使之选择性还原除去干扰；V^{5+} 250μg·g^{-1} 允许	2
Re^{7+}	(0.01～0.001)mol·L^{-1} 二茂（络）盐	H_2O	2＋3HAc＋HCl	0.00	微 Pt	碱性 MnO_4^-	Re^{7+} ＋ 2Fe [structure] ⟶ Re^{5+} ＋ 2 [structure with Fe]$^+$	P	—	—	测合金中 1%～10%Re 误差<3%，$H_2C_2O_4$ 及氧化剂在电位>＋(0.4～0.5)V 时于 NaAc-HAc 介质干扰	2
Ru^{6+}-Pd^{2+} Ru^{6+}-Ds^{6+} Ru^{6+}-Ag^{+}	8-喹啉二硫代羧酸四乙铵	H_2O	(1～2)mol·L^{-1}HCl				两种元素可连续测定				$n=6$，$p=0.95$ 时，相对标准偏差≤0.04	16
Sc^{3+} 及 Y^{3+}	N-肉桂酰苯基胲		pH6.5 准确度高或 pH5.0 可提高选择性（对 Sc）pH＝6.5～8.0（对 Y）	＋1.2	石墨电极	—	Sc^{3+}＋试剂在络合物中为 1＋3 Y^{3+}＋试剂在络合物中为 1＋3	P	—	—	测 1.3×10^{-5}mol·L^{-1} 的 Sc^{3+}，8.8×10^{-5}mol·L^{-1} 的 Y^{3+}，在 pH5.0 介质中 La，Nd，Y 及 In 等量时，3 倍 Al，10 倍 Be，100 倍 Cr^{3+} 不干扰，Fe^{3+} 能以康泼来宗Ⅲ掩蔽	2

续表

被测定的物质	试剂	滴定介质		指示电极电位 E/V	电极		滴定反应或方法步骤等	滴定曲线的形状	电流类型	电极反应	精密度和准确度，可测浓度范围，干扰等	文献
		溶剂	支持电解质		指示	参比						
Sc^{3+}-Zn^{2+} Sc^{3+}-Pb^{2+} Sc^{3+}-Ca^{2+} Sc^{3+}-Zn^{2+}-Mg^{2+} Sc^{3+}-La^{3+}-Ca^{2+} 混合物	EDTA	H_2O	pH = 1.8～2.0，HNO_3	+1.2	旋转Ta电极	SCE	Sc^{3+}首先被滴定	—	—	—	—	2
			加（0.3～0.5）g NaAc pH增加至4.5～5	+1.0			Zn^{2+}，Pb^{2+}和La被滴定，此步代表Sc^{3+}＋其他元素，因此其他元素的浓度可由差量决定					
			用氨性缓冲液调节至pH=8～9				Ca^{2+}和Mg^{2+}被滴定					
SCN^-	（0.005～0.05）mol·$L^{-1}$$Ca(ClO)_2$	H_2O	（0.00125～0.24）mol·L^{-1} KBr＋（0.15～0.17）mol·L^{-1} $NaHCO_3$	+0.20	RP	SCE	$SCN^- + 4BrO^- + 2OH^- = SO_4^{2-} + CNO^- + 4Br^- + H_2O$ $ClO^- + Br^- = BrO^- + Cl^-$	P	V_c	$BrO^- + H_2O + 2e = Br^- + 2OH^-$	10^{-4}mol·L^{-1}，相对标准偏差：0.5%～1%	
SO_4^{2-}	（0.01～0.1）mol·$L^{-1}$$Pb(NO_3)_2$	20%～30% C_2H_5OH水溶液	无	−1.20	DM	SCE	$SO_4^{2-} + Pb^{2+} = PbSO_4$（固体）	P	I_c	$Pb^{2+} + 2e = Pb$	10^{-3}mol·L^{-1}，相对标准偏差：0.1%～0.5%	2
Sb^{3+}	0.002 mol·L^{-1} $KBrO_3$	H_2O	0.05mol·L^{-1} KBr＋1mol·L^{-1} HCl	+0.20	VP	SCE	$3Sb^{3+} + BrO_3^- + 6H^+ = 3Sb^{5+} + Br^- + 3H_2O$； $BrO_3^- + 5Br^- + 6H^+ = 3Br_2 + 3H_2O$	P	V_c	$Br_2 + 2e = 2Br^-$	5×10^{-4}mol·L^{-1}，相对标准偏差：<0.1%	2
	二茂（络）铁	H_2O	6mol·L^{-1} HCl-丙酮				用于合金中Sb^{3+}的测定				大量Bi^{3+}，Tl^{3-}，Ga及Pd^{2+}不干扰，Cu^{2+}及Fe^{2+}干扰灵敏度：2μg/20ml Sb	2

续表

被测定的物质	试剂	滴定介质		指示电极电位 E/V	电极		滴定反应或方法步骤等	滴定曲线的形状	电流类型	电极反应	精密度和准确度，可测浓度范围，干扰等	文献
		溶剂	支持电解质		指示	参比						
Sb^{3+}、Se^{4+}、Te^{4+}及Tl^{3+}	硫羟苹果酸(TSH)	H_2O			HMDE	SCE	硫羟苹果酸(TSH)为还原剂和配位剂					17
Se^{4+}及Te^{4+}	抗坏血酸	H_2O	I^-在HCl介质中pH1	+0.2（滴定Se） 0.0（滴定Te）	Pt	SCE	钢样1g用6ml4.5mol·$L^{-1}H_2SO_4$煮沸分离出含有Se、Te的不溶杂质，溶于含几滴HNO_3的HCl中，$SnCl_2$沉淀出单质Se，Te，使之溶于含有几滴HNO_3的HCl中，煮沸，加3g尿素，HCl调节pH1，并使I^-浓度为0.08mol·L^{-1}，5min后滴定Se；加KI使I^-浓度为0.12mol·L^{-1}，16min后滴定Te	—	—	—	10μg/25mlSe、15μg/25mlTe，相对标准偏差为3%即使$Se^{4+}+Te^{4+}$为1+40时也≤2.7%	2
Se^{4+}（以Na_2SeO_3形态存在）	0.0056mol·L^{-1} Pb($Ac)_4$	H_2O	1.0mol·L^{-1} HCl，明胶为极大抑制剂	−0.30	DM	SCE	Pb$(Ac)_4$为氧化剂；由滴定曲线的图解法确定终点	V	—	—	测（1.25～3.7）mg的Se^{4+}，误差从+0.004到−0.048mg	2
Se^{4+}	2,3-二巯基丙烷磺酸钠	H_2O	（0.1～4）mol·L^{-1} HCl或（0.05～2）mol·$L^{-1}H_2SO_4$或（0.1～1）mol·$L^{-1}HNO_3$	0.60	石墨阳极	SCE	每次加入试剂（30～40）s后读电流值，化学计量点时Se^{4+}+试剂为1+2；酸度较高时不适宜，因在化学计量点时，移至1+3	—	—	—	Se从（0.01～1.5）mg/25ml，相对误差为2.4%～5.9%，本法灵敏度为0.4μg·ml^{-1} Se；Sb、Te^{3+}、Cu^{2+}、Ag^+、As^{5+}、Ir、Mo、Mn^{2+}、Hg^{2+}、Ni^{2+}、V^{5+}及Te^{4+}，干扰；Cd及Ca对Se的摩尔比为1000∶1，Te^+、Co、Zn和As^{3+}对Se100∶1，Al对Se为10∶1，Ga对Se为5∶1不干扰；Pb、Bi、Sn^{2+}对Se摩尔比为1∶1能同时滴定	
Th^{4+}	0.04mol·L^{-1}间硝基苯胂酸(H_2NPA)	H_2O	0.01mol·L^{-1}HCl	−0.30	DM	SCE	$Th^{4+}+2NPA^-$ = Th$(NPA)_2$（固体）	P	I_c	$H_2NPA+4H^++4e$ = $H_2O_3AsC_6H_4$-NHOH+H_2O	10^{-3}mol·L^{-1}，相对标准偏差：0.5%～1%	2

续表

被测定的物质	试剂	滴定介质		指示电极电位 E/V	电极		滴定反应或方法步骤等	滴定曲线的形状	电流类型	电极反应	精密度和准确度，可测浓度范围，干扰等	文献
		溶剂	支持电解质		指示	参比						
Th^{4+}	$10^{-4}mol\cdot L^{-1}$EDTA	H_2O	$0.1mol\cdot L^{-1}$ KNO_3 并用稀 HNO_3 缓冲至pH为2	0.32	旋转Hg电极	SCE	利用EDTA的阳极波，在大量其他金属存在下可以滴定，如用汞池电极进行电解后滴定，则此方法对μg量范围的Th^{4+}有选择性	—	—	—	约2μg范围的Th^{4+}可测定	2
Ti^{4+}及Zr^{4+}和Hf^{4+}	N-肉桂酰苯基胺	H_2O	$6mol\cdot L^{-1}$ HCl（对Ti^{4+}）$0.5mol\cdot L^{-1}$ H_2SO_4（对Zr^{4+}和Hf^{4+}）	+0.4	旋转石墨电极	SCE	—	—	—	—	测定(0.36～6)mgZr及(0.4～5) mg的Ti，绝对误差分别为≤0.06mg和≤0.04mg	2
Tl^{+}	四苯基硼钠（$NaBPh_4$）	H_2O	碱性介质	+0.4 [或恒电流法（0.2～0.6）$\mu A\cdot mm^{-2}$]	石墨用硅酮树脂处理过	$0.1mol\cdot L^{-1}$甘汞电极	—	—	—	—	K^+，Rb^+及Cs^+的干扰用CH_3COCH_3消除，Ag^+用$Na_2S_2O_3$掩蔽	2
Tl^{3+}	2，3-二巯基丙烷磺酸钠	H_2O	（0.05～9）$mol\cdot L^{-1}H_2SO_4$或（0.1～1）$mol\cdot L^{-1}$ HCl或（0.1～1）$mol\cdot L^{-1}HNO_3$	—	石墨指示电极	SCE	化学计量点时Tl^{3+}与试剂摩尔比为1：1	—	—	—	含Tl范围为0.03%～0.05%，8%～15%或25%～70%均可测定	2
	2，3-喹噁啉二噻茂	H_2O	$0.05mol\cdot L^{-1}H_2SO_4$	0.9	石墨阳极	SCE	—	—	—	—	Pb，Bi，Ni及Ag/Tl^{3+}比分别为200，2，5，1时误差为±5%，Sn^{4+}，Sb^{3+}，Cu^{2+}，Co^{2+}，Hg^{2+}和Fe^{3+}干扰	2
U^{6+}	$0.04mol\cdot L^{-1}$间硝基苯胂酸（H_2NPA）	H_2O	$0.025mol\cdot L^{-1}$ NaAc + $0.05mol\cdot L^{-1}$ HAc+$0.3mol\cdot L^{-1}$NaCl	−0.55	DM	SCE	$UO_2^{2+}+NPA^{2-}=UO_2(NPA)$固体	R	I_c、I_c	$UO_2^{2+}+e=UO_2^{+}$；$H_2NPA+4H^{+}+4e=H_2O_3AsC_6H_4NHOH+H_2O$	$10^{-3}mol\cdot L^{-1}$，相对标准偏差：0.5%～1%	2

续表

被测定的物质	试剂	滴定介质		指示电极电位 E/V	电极		滴定反应或方法步骤等	滴定曲线的形状	电流类型	电极反应	精密度和准确度，可测浓度范围，干扰等	文献
		溶剂	支持电解质		指示	参比						
V^{4+}	(0.01～0.001)mol·L^{-1} 二茂(络)铁	1＋1 H_2O＋酒精	(3～4)mol·L^{-1} H_3PO_4 及 2mol·L^{-1} H_2SO_4 或 (2～3) mol·L^{-1} HCl	+0.72	—	碱性 MnO_4^-	基于二茂铁在 0.72V 时的氧化电流，反应化学计量为 1+1；用于钢中钒的测定	—	—	—	可测≥50μg/(20～30) mlV^{4+}；Al^{3+}、Ni^{2+}、Cr^{3+}、Co^{2+}、Mn^{2+}、Hf^{4+}、Ti^{4+}、W^{6+}、Ta^{5+}不干扰；Fe^{3+}、Mo^{6+}＞5 倍时必须用乙醚从 6mol·L^{-1}HCl 中萃取除去	2
	甘氨酸百里酚蓝	H_2O	试样处理后用 NaOH 中和至 pH 为 5，加 10ml 乙酸缓冲液，稀释后取部分分析	0.75	RP	SCE	试样在 H_2SO_4-HF 中三次蒸发至干，加 20ml 沸水，加热直至盐类溶解，加 (5～6) 滴 10%抗坏血酸，2ml NaF，用 NaOH 中和至 pH 为 5，用于玻璃中钒的分析	—	—	—	—	2
W^{6+}(以钨硅酸形态 $H_4[Si(W_3O_{10})_4]\cdot xH_2O$ 存在)	安替比林基甲烷	H_2O	(0.5～1.5) mol·L^{-1} H_2SO_4	+1.4 (对 Hg/Hg_2I_2 而言)	Pt 微盘电极	Hg/Hg_2I_2	试剂与钨酸的比为 3∶1难溶沉淀为：$R_3H_4[Si(W_3O_{10})_4]\cdot xH_2O$，此处 R 为试剂，用于钨铁及钢中	—	—	—	可测 0.09mg·ml^{-1}W	2
W^{6+}(矿石中)	EDTA 二钠盐（间接滴定法）	H_2O	W^{6+} 以铅盐形式从试液中析出，用酒石酸盐溶解并作为支持电解质，同时加氨性缓冲液	−0.7	DM	银汞齐电极 (5×6×1.5cm 银片，浸入纯汞后即可)	0.5g 矿样用 NaOH、Na_2CO_3 于 800℃ 熔融分解，热水浸取熔块，加 10g NH_4NO_3、5ml 8% $MgCl_2$、微沸 2min，冷却，稀至 250ml，过滤，取部分溶液，HNO_3 调至中性，加 NH_4Ac 稀至 100ml，微沸，加 0.05Pb$(Ac)_2$，6mol·L^{-1}HAc，沸后冷至室温，过滤洗涤，用支持电解质溶解后测定	Q		—	—	2
Zr^{4+}	0.04mol·L^{-1}间硝基苯胂酸 (H_2NPA)	20% C_2H_5OH 水溶液	1.8mol·L^{-1} HCl	−0.50	DM	SCE	$Zr^{4+}+2NPA^{2-}=Zr(NPA)_2$（固体）	P	I_c	$H_2NPA+4H^++4e=H_2O_3AsC_6H_4NHOH+H_2O$	10^{-3}mol·L^{-1}，相对标准偏差：0.5%～1%	2
	(0.05～0.1) mol·L^{-1}铜铁试剂(NH_4CuP)	H_2O	2mol·L^{-1} H_2SO_4	−0.84	DM	SCE	$Zr(SO_4)_3^{2-}+4CuP^-=Zr(CuP)_4$（固体）$+3SO_4^{2-}$	P	I_c	$CuP^-+7H^++6e=C_6H_5NHNH_2+2H_2O$	2×10^{-5}mol·L^{-1}，相对标准偏差：0.1%～0.5%	2

续表

被测定的物质	试剂	滴定介质		指示电极电位 E/V	电极		滴定反应或方法步骤等	滴定曲线的形状	电流类型	电极反应	精密度和准确度，可测浓度范围，干扰等	文献
		溶剂	支持电解质		指示	参比						
Zn（镍电解液）	$K_4Fe(CN)_6$	H_2O	0.5mol·L^{-1} NaCl，0.2mol·L^{-1} H_2SO_4	+0.7	Pt微电极	SCE	镍电解液中微量的锌可取电解液蒸干，用NaOH熔融法来分离$NiSO_4$中的微量锌再以$K_4Fe(CN)_6$滴定；分离和测定需约40min	P			固体试样中含Zn约0.5%或欲测溶液中含Zn约5×10^{-4}mol·L^{-1}测定的相对误差为<±2%	2
十二烷基溴化铵	(5×10^{-4}～5×10^{-2})mol·L^{-1} $K_2Cr_2O_7$	H_2O	0.5mol·L^{-1}KCl	−1.7～2.05	DM	SCE	本法的条件也适用于以十二烷基溴化铵来滴定(1.5～29)mg的$K_2Cr_2O_7$	—	—	—	相对误差≤5%	2
	$H_2PO_4^-$ NaH_2PO_4	H_2O	0.5mol·L^{-1}KCl，pH=2～4	1.85	DM	SCE	十二烷基溴化铵+$H_2PO_4^-$为1+1；本法也可在−1.7V反滴定(0.120～24.5)mg的磷酸盐(误差为−1.6%～3.0%)	—	—	—	滴定(0.399～2.66)mg的十二烷基溴化铵误差为−1.2%～2.5%	2
H_2CO_3+HOAc、H_2CO_3+J酸、J酸+HOA	0.1mol·L^{-1} KOPr的PrOH溶液	丙醇					二元混合物的比例为1∶3～2∶1均可测定				测定(1.5～60)mg的物质，标准偏差为±0.08mg	18
芳香胺	$NaNO_2$	H_2O			石墨电极、							19
甲硫氨酸，亚砜甲硫氨酸	KIO_3		3mol·L^{-1} HCl，+NaCl	0.6	RP2000 rpm	SCE	以碘酸盐的还原指示终点				甲硫氨酸(0.15～29)mg，亚砜甲硫氨酸(0.34～6.5)mg，误差<5%	20
葡萄糖，木糖，半乳糖，阿糖（混合物）	Ce^{4+} Cu^{2+}				石墨电极		阿糖的测定是以总糖量减去其他三种糖量而得					21
表面活性剂	磷钨酸盐，磷钼酸盐，钨硅酸盐，硅钼酸盐(0.005～0.02)mol·L^{-1}	H_2O			Pt						可测定10^{-9}级	22
	Na_2SO_4	H_2O	0.5mol·L^{-1}KCl	−1.925	DM	SCE	—	—	—	—	—	2

续表

被测定的物质	试剂	滴定介质		指示电极电位 E/V	电极		滴定反应或方法步骤等	滴定曲线的形状	电流类型	电极反应	精密度和准确度,可测浓度范围,干扰等	文献
		溶剂	支持电解质		指示	参比						
$B(C_6H_5)_4^-$	(0.03～0.1) mol·L^{-1} $AgNO_3$	50%～100% CH_3CN 水溶液		−0.10(对汞池电极而言)	DM	MP	$Ag^+ + B(C_6H_5)_4^- = AgB(C_6H_5)_4$(固体)	P	I_c	$Ag^+ + e = Ag$	10^{-3}mol·L^{-1},相对标准偏差:0.1%～0.5%	2
苯乙烯	(0.0002～0.002)mol·L^{-1} $KBrO_3$ 含有 0.1mol·L^{-1}KBr	75% CH_3OH 水溶液	0.6mol·L^{-1} HCl+0.084mol·L^{-1}KBr	+0.20	RP	SCE	$C_6H_5CH=CH_2 + Br_2 = C_6H_5CHBrCH_2Br$ $BrO_3^- + 5Br^- + 6H^+ = 3Br_2 + 3H_2O$	P	V_c	$Br_2 + 2e = 2Br^-$	10^{-4}mol·L^{-1},相对标准偏差:0.5%～1% 10^{-5} mol·L^{-1},则为1%～2%	2
α-生育酚(维生素 E)(符号 tp)	0.01mol·L^{-1} $AuCl_3$	75% C_2H_5OH 水溶液	0.1mol·L^{-1}苯甲酸+0.1 mol·L^{-1}苯甲酸钠+75% C_2H_5OH 中的 0.1mol·L^{-1} NaCl 溶液	−0.07	DM	SCE	$3tp + 2Au^{3+} = 2Au +$ tp 的氧化产物	P	I_c	$Au^{3+} + 3e = Au$	10^{-4}mol·L^{-1},相对标准偏差:0.1%～0.5%	2
芳香醛类	Hg^{2+},氨基硫脲及其衍生物	H_2O	(0.5～1.5) mol·L^{-1}HCl	+0.1	Pt 微盘电极	Hg/Hg_2I_2	先加入 5×10^{-3}mol·L^{-1}的氨基硫脲,然后以 Hg^{2+}滴定形成的缩氨基脲。基于汞的还原电流	—	—	$Hg^{2+} + 2e = Hg$	2×10^{-5}～5×10^{-3}mol·L^{-1}苯甲醛、(5×10^{-5}～1×10^{-3}) mol·L^{-1}对氯苯甲醛、(3×10^{-5}～1×10^{-3}) mol·L^{-1}对碘苯甲醛(5×10^{-5}～1×10^{-3})mol·L^{-1}对乙氧基苯甲醛及邻甲氧苯甲醛误差为±2.5%	2
环癸酮肟	$K_3Fe(CN)_6$	H_2O	0.5mol·L^{-1} KOH+环癸酮肟水解液	−0.4(起始电流为 20μA,直至降为 0)	—	—	(0.08～0.15)g 工业环癸酮肟用 20ml 0.25mol·$L^{-1}$$H_2SO_4$ 回流 30min,将水解液稀至 50ml,滴定水解形成的 NH_2OH,由于水解只有约 96%的完全,因而在计算式中引入经验系数 1.04	—	—	—	—	2
EDTA	Cu^{2+}	H_2O	0.2mol·L^{-1} NaAc+0.2mol·L^{-1} HAc	−0.45	RP	SCE	$Cu^{2+} + Y^{4-} = CuY^{2-}$	P	I_c	$Cu^{2+} + 2e = Cu$	10^{-4}mol·L^{-1},相对标准偏差:0.1%～0.5%	2

续表

被测定的物质	试剂	滴定介质		指示电极电位 E/V	电极		滴定反应或方法步骤等	滴定曲线的形状	电流类型	电极反应	精密度和准确度,可测浓度范围,干扰等	文献
		溶剂	支持电解质		指示	参比						
对氨基水杨酸(PAS)	0.02mol·$L^{-1}KBrO_3$	H_2O	0.05mol·L^{-1} KBr + 0.08mol·L^{-1} HAc + 1mol·L^{-1}HCl	+0.20	RP	SCE	$BrO_3^- + 5Br^- + 6H^+ = 3Br_2 + 3H_2O$; $PAS + 2Br_2 = C_6H_2(OH)(NH_2)Br_3 + CO_2 + HBr$	P	V_c	$Br_2 + 2e = 2Br^-$	10^{-5}mol·L^{-1},相对标准偏差:0.5%~1%	2
药物中的苯异丙胺硫酸盐	用 Br_2 使伯胺基溴化,最后以 I_2 滴定;试剂:0.025mol·L^{-1} Na_3AsO_3 0.025mol·L^{-1} Br_2 水溶液 0.025mol·$L^{-1}I_2$ 于2%KI的溶液	H_2O	pH6.4(用138gNaH_2PO_4·H_2O, 50ml10mol·L^{-1}NaOH稀至1L)	+0.7(用AsO_3^{3-}滴定过量Br_2)	RP	Ag-AgCl饱和KCl	反应步骤:加入稍过量的 Br_2,用 AsO_3^{3-} 滴定过量的 Br_2,AsO_3^{3-} 加过量,用 I_2 滴定过量的 AsO_3^{3-},从而计算苯异丙胺硫酸盐	Q	—	—	对样品含 10^{-3}mol·L^{-1}的苯异丙胺相对标准偏差为0.1%	2
				+0.2(用 I_2 滴定过量的 AsO_3^{3-})				P	—	—		
双安替比林基甲烷,双安替比林基甲基甲烷及双安替比林基苯基甲烷	亚钼硅酸	—	(0.25~1.5)mol·$L^{-1}H_2SO_4$ 在 $KMnO_4$ 存在下	—	—	Hg/Hg_2I_2	—	—	—	—	(2~100)×10^{-6}mol·L^{-1}可以测定,误差为3%~7%重金属离子不干扰测定	2
有机硫代异氰酸盐	0.04mol·$L^{-1}AgNO_3$	H_2O	1mol·L^{-1}氨水-1mol·$L^{-1}NH_4NO_3$	−0.56	DM	SCE	—	P	—	—	测定(1~5)mg有机硫代异氰酸标准偏差0.1%~0.3%	2
半胱氨酸(RSH)③	(0.005~0.05)mol·$L^{-1}Cu^{2+}$	H_2O	(0.025~0.05)mol·L^{-1} NH_3 + (0.1~0.15)mol·$L^{-1}Na_2SO_3$	−0.40	RP	Hg/Hg_2I_2	$2Cu^{2+} + RS^- + SO_3^{2-} = CuRS(固体) + Cu^+ + RSSO_3^-$	P	I_c	$Cu(NH_3)_4^{2+} + e = Cu(NH_3)_2^+ + NH_3$	10^{-5}mg,相对标准偏差为0.1%~0.5%	2
	0.001mol·$L^{-1}AgNO_3$	H_2O	0.1mol·L^{-1} NH_3 + (0.2~0.3)mol·L^{-1} NH_4NO_3	−0.30	RP	Hg/Hg_2I_2	$RSH + Ag(NH_3)_2^+ = RSAg(固体) + NH_3 + NH_4^+$	P	I_c	$Ag(NH_3)_2^+ + e = Ag + 2NH_3$	10^{-4}mg 相对标准偏差为0.1%~0.5%	2

① 在化学计量点以后恒定的阴极电流减少。
② 或标准的 NaOBr 溶液。
③ 胱氨酸在预先还原为半胱氨酸后,即可以方法之一加以测定。

三、单电极安培滴定中常用的含硫有机试剂

表 5-4　安培滴定中常用的含硫有机试剂①

试　　剂	测定元素	反应类型	方　法　的　特　征	对　象
1. =C=S (1) 硫　脲 $H_2N-C(=S)-NH_2$ 及其衍生物 $R_1HN-C(=S)-NHR_2$	Hg	络合形成	(0.005～4)mol·L^{-1}H_2SO_4,(0.5～6)mol·L^{-1}HNO_3，根据在滴汞电极上Hg的还原电流或根据1.1V时在Pt电极上试剂的氧化电流，也提出用乙基、苯基、脒基及氨基硫脲	汞矿石
	Ag	沉淀	(0.05～1) mol·L^{-1}H_2SO_4，1mol·L^{-1} HNO_3，Pt电极根据Ag在+0.2V时的还原电流或在+1.0V时试剂的氧化电流，也提出用乙基、苯基、脒基及氨基硫脲	铜银合金
	Pd	沉淀	0.05mol·L^{-1}H_2SO_4，Pt电极，根据在+1.0V时试剂的氧化电流；灵敏度0.25 mg·L^{-1}	生产中的溶液和Pt-Pd浓缩物
	Au^{3+}	还原 Au^{3+} 至 Au^{+}然后沉淀	0.5mol·L^{-1}HCl，Pt电极，根据在+0.66V时试剂的氧化电流；灵敏度0.05 mg·L^{-1} 滴定亦可以在pH4.5时，根据Au在0V时还原电流	精选矿粗铜
	Se^{4+}	还原	6mol·L^{-1}HCl，Pt电极，在+0.8V；在60℃用硫脲还原Se，以重铬酸钾滴定硫脲	硫
	Tl^{3+}	还原	硝酸介质，pH=1～2，Pt电极，在+1.0V时，灵敏度0.25mg·L^{-1}	多金属矿以及它们的精制产品
(2) 二硫代缩二脲 $H_2N-C(=S)-NH-C(=S)-NH_2$ 及其衍生物 $R_1HN-C(=S)-NH-C(=S)-NHR_2$	Hg	沉淀	盐酸介质(pH=0～2)，Pt电极，在+0.5V时；灵敏度1mg·L^{-1}	矿石
	Ag	沉淀	硝酸介质(pH=0～5)，Pt电极，在+0.5V时；灵敏度1mg·L^{-1}	
	Pd	沉淀	pH=1～3，Pt电极在0.5V时	钯的浓缩物(精砂)
	Au^{3+}		(0.1～1) mol·L^{-1}的酸，Pt电极在+0.5V时，灵敏度1mg·L^{-1}	
	Cu及Pb	沉淀	0.05mol·L^{-1}酒石酸铵+0.05mol·L^{-1} KNO_3+NH_4OH (pH=8.5～9.5)，Pt电极，对于Cu在0.05V时和对于Pb在-0.2V时	
	Co及Bi	沉淀	(0.02～0.05)mol·L^{-1}NH_4Cl(NH_4NO_3)+NH_4OH (pH=9～10)，Pt电极根据，在-0.1V时试剂的氧化电流	
	Se^{4+}及Te^{4+}		对于Se用乙酸缓冲液(pH=4.0～5.0)对于Te用(0.025～0.05) mol·L^{-1}$Na_2B_4O_7$+KNO_3+NH_4OH(pH9.5～10)，Pt电极，在0.1V时	
	Tl^{+}		0.1mol·L^{-1}KNO_3+0.1mol·L^{-1}NaOH，Pt电极，根据0.1V时试剂的氧化电流	
	V^{5+}	还原	3mol·L^{-1}HCl，在Cu作为催化剂参加下，Pt电极，在+0.7V时	锅炉渣以及钒铁
(3) 乙硫酰胺 $CH_3-C(=S)-NH_2$	Hg及Ag	沉淀	氨性缓冲液(pH9.3)，滴汞电极，根据在-0.4V时的还原电流	
	Cd	沉淀	NH_4NO_3+NH_4OH (pH=9～10)，滴汞电极，根据在-0.4V时金属的还原电流，100倍过量的Zn不干扰	

续表

试　剂	测定元素	反应类型	方法的特征	对象
(3) 乙荒酰胺 $CH_3—C(=S)—NH_2$	Cu	沉淀	氨-六亚甲基四胺缓冲液（pH=11～12），滴汞电极，在−0.6V时	
	Tl^+	沉淀	氨-六亚甲基四胺缓冲液（pH=11～12），滴汞电极，在0V时，1000倍过量的Zn不干扰	
苯磺酰基苯荒酰胺 $C_6H_5SO_2—NH—C(=S)—C_6H_5$	Au^{3+}	沉淀	pH=4.0～2.5，石墨电极，根据在0.9V时试剂的氧化电流，Hg及Ag干扰	铜合金
	Tl^{3+}	沉淀	$1mol\cdot L^{-1}HNO_3$或KNO_3，Pt电极，根据在1.0V时试剂的氧化电流	铅灰尘及铜锌矿
(4) 两个丙烯基化二硫代氨基甲酸肼 $H_5C_3—NH—C(=S)—NH—NH—C(=S)—NH—C_3H_5$	Cu及Pd	沉淀	对于Cu用乙酸缓冲液，滴汞电极，在0.4V时；对于Pd在+0.1V时	
	Zn及Cd	沉淀	氨-氯化铵缓冲液（pH=8.9～9），滴汞电极，在−1.2V时；对于Cd在0.8V时	
(5) 二苯基硫代紫尿酸 HON=C＜(CO—N(C_6H_5))₂＞C=S	Pb	沉淀	2%NH_4Ac (pH 6.6) 滴汞电极，根据在−0.7V时试剂的还原电流	
2. —C(=S)—S (1) 黄原酸盐 $R—O—C(=S)—SK$	Hg	沉淀	pH≥3，Pt电极，根据+0.7V时黄原酸盐的氧化电流；有可能根据在−0.2V时Hg的还原电流来滴定	矿石
	Ag	沉淀	氨性-酒石酸盐缓冲液及KNO_3（pH=7～9）Pt电极，根据在+0.2V时黄原酸盐的氧化电流	
	Cd	沉淀	$1mol\cdot L^{-1}KNO_3$，Hg电极，根据Cd的还原电流	
	Ni、Co	沉淀	对于Ni用$NH_4Cl+NH_4NO_3$（pH=7～8）和30%～40%的酒精，以及对于Co为40%～50%的酒精，滴汞电极，在0.1V时	
	Bi	沉淀	$0.1mol\cdot L^{-1}HCl$在有Pb参加时；Pt电极，根据在+0.8V时黄原酸盐的氧化电流	易熔的合金
	Se^{4+}及Te	沉淀	(1～6) $mol\cdot L^{-1}HCl$，滴汞电极，Se在0.4V时，Te在−0.5V时	
	Tl^{3+}	沉淀和振动电极，还原	pH=1.4～2，Pt电极，根据黄原酸盐的氧化电流；灵敏度$0.25mg\cdot L^{-1}$	合金及矿石
(2) 二硫代磷酸酯 $(R^1—O)(R^2—O)P(=S)S$	Pb	沉淀	(0.1～1) $mol\cdot L^{-1}HNO_3$，Pt电极，根据在0.8V时试剂的氧化电流，当Ca及Ba存在时滴定Pb具有实际意义	
(3) 二硫代氨基甲酸盐类 $(R^1)(R^2)N—C(=S)—SNa$	Cu	沉淀	氨-柠檬酸盐缓冲液（pH=8～9），滴汞电极，根据−1.2V时在弱酸底液中Cu的电流，Pt电极，根据在+0.8V时试剂的氧化电流	钢Al-合金，Fe-合金，Sn及Pb巴氏合金，矿石
	Hg	沉淀	氨-酒石酸盐缓冲液，Pt电极，在(+0.4～0.8) V时	汞矿石，Pb-Zn生产中的尾砂废水

续表

试剂	测定元素	反应类型	方法的特征	对象
(3) 二硫代氨基甲酸盐类 $R^1R^2N-C(=S)SNa$	Au^{3+}		有可能在滴汞电极上滴定，pH=0～5，Pt电极及石墨电极，根据在+0.7V时试剂的氧化电流，最灵敏为两个羟乙基二硫代氨基甲酸盐灵敏度0.2mg·L^{-1}	铟和铅的合金，粗铜，电镀槽
	Ag	沉淀	氨-酒石酸盐缓冲液，Pt电极，在0.4V时	精砂及铅饼
	Pd	沉淀	pH5，Pt电极，在+0.8V时；最好为己撑二硫代氨基甲酸盐，允许在Cu及Ag存在下滴定Pd，指示剂-铋盐（底液1mol·L^{-1} HCl）	贵金属的精砂
	Ir^{4+}		pH=3.5～4.0，石墨电极，根据Ir^{4+}的还原电流，最好为两个羟乙基二硫代氨基甲酸盐，灵敏度0.5mg·L^{-1}	电化技术合金Ir-Pt
	Os^{6+}	络合形成	0.5mol·$L^{-1}H_2SO_4$，Pt电极，在+0.8V时，最好为两个羟乙基二硫代氨基甲酸盐，灵敏度0.8mg·L^{-1}	
	Sn^{2+}、Fe^{3+} Ni及Pb	沉淀	氨-酒石酸盐介质，滴汞电极，根据在二乙基二硫代氨基甲酸盐存在下汞的溶解的电流，对于Pb在-0.2V时，pH=9.0～9.5；对于Ni pH=7.5～8.5和-0.55V时 Pb也可在Pt电极上滴定，根据在+0.4V有$CHCl_3$或CCl_4存在时的试剂的阳极电流	钢及合金
	Zn及Cd	沉淀	对于Cd 0.1mol·L^{-1}KCl，Pt电极，在+0.8V时，用乙酸乙酯预先萃取，对于Zn在0.8V时pH=4～7时滴定或于滴汞电极上，-1.2VpH=3.5～3.8时；对于Cd用*N*-双(*β*-氨基乙基)二硫代氨基甲酸，于滴汞电极上，在pH=9～10和0.2V时	铝合金和Cu-Zn硫化物矿石
	Bi及Sb	络合形成	pH4至1.5mol·$L^{-1}H_2SO_4$，Pt电极，在+0.6V时，对于Bi也建议用*N*-双-(*β*-氨基乙基)二硫代氨基甲酸，在氨-酒石酸盐缓冲液（pH=9～10）-0.2V时，于滴汞电极上	在易熔合金中的Bi 费诺排铸机中的Sb
	In^{3+}	沉淀	乙酸缓冲盐（pH4.4），滴汞电极，根据在-0.8V时In^{3+}的还原电流	
	Tl^{3+}	开始沉淀Tl^{3+}，然后发生歧化作用形成Tl^{+}	盐酸介质（pH1.8）Pt电极，在+0.8V时最灵敏为环六亚甲基二硫代氨基甲酸盐，灵敏度为0.05mg·L^{-1}，用*N*-双-*β*-氨基乙基二硫代氨基甲酸，在滴汞电极上，氨-酒石酸缓冲液中，-0.2V时滴定	铅合金
	Se^{4+} Te^{4+}	络合形成	对于Se pH3.6，对于Te pH=5.5～4.4，Pt电极，在+0.8V时，最好试剂为己基-和环戊基二硫代氨基甲酸盐，对于Pb-Zn合金中Se灵敏度为78μg·L^{-1}，对于Te为0.12mg·L^{-1}改变pH，可以分别测定Se和Te	海绵碲及生产灰尘
	V^{5+}	络合形成	弱酸介质，滴汞电极，在-1.2V时	钢及合金
3. —S— (1) 2,3-二巯基丙醇及2,3-二巯基丙烷基磺酸盐 $CH_2SH-CHSH-CH_2OH$ $CH_2SH-CHSH-CH_2SO_3Na$	Hg	沉淀	1mol·$L^{-1}H_2SO_4$，Pt电极，根据试剂的氧化电流，灵敏度2mg·L^{-1}	矿石
	Au^{3+}	还原	(0.5～4) mol·L^{-1}HCl，Pt电极，根据在+0.8V时试剂的氧化电流，灵敏度2mg·L^{-1}	Au-浓缩物
	Ag	沉淀	(0.001～0.5) mol·$L^{-1}HNO_3$，Pt电极，根据在+0.8V时试剂的氧化电流，灵敏度2mg·L^{-1}	
	Pd	络合形成	2mol·L^{-1}HCl，Pt电极，根据在+0.8V时试剂的氧化电流，灵敏度0.4mg·L^{-1}	
	Bi，Pb，Cd		对于Bi-1mol·$L^{-1}HNO_3$；对于Pb乙酸盐缓冲液（pH3.72），石墨电极，根据在+0.7V时试剂的氧化电流测定Cd，在滴汞电极上，借助于2,3-二巯基丙醇	在易熔合金中的Bi

续表

试　　剂	测定元素	反应类型	方法的特征	对　象
3.　—S— (1) 2,3-二巯基丙醇及2,3-二巯基丙烷基磺酸盐 CH_2SH—CHSH—CH_2OH　　CH_2SH—CHSH—CH_2SO_3Na	Ti^{3+}	还原	1mol·$L^{-1}H_2SO_4$，Pt电极，根据在1.0V时试剂的氧化电流	
(2) 红胺酸（二硫乙二胺） HN=C—C=NH 　　SH　SH	Cu Tl^{+}	沉淀	0.1mol·L^{-1}NaAc，滴汞电极，根据在−1.0V时Cu的电流，以邻苯二甲酸盐和NaF代替乙酸盐底液，在Pt电极上能成功地在Ni,Co,Fe存在下反滴定Cu氨性缓冲液，滴汞电极，在−1.0V时	黄铜、杜拉铝（硬铝）钢
(3) 硫代水杨酸 （邻位COOH、SH取代苯）	Ag及Au^{3+}	沉淀	酸的溶液，(pH1.0)，石墨电极，在0V时	矿石
(4) 2-巯乙酰替萘胺	Pd	沉淀	0.5mol·$L^{-1}H_2SO_4$，Pt电极，根据在(+1.0～1.1)V试剂的氧化电流	矿泥
	Hg、Cu Ag	沉淀	对于Hg 0.5mol·$L^{-1}H_2SO_4$；对于Cu丁二酸缓冲液，对于Ag，中性和酸性，Pt电极，根据在+(1.0～1.1)V时，试剂的氧化电流；灵敏度对Cu及Ag为1.4mg·L^{-1}	汞矿石中的Hg，Cu-Zn硫化物矿石中的Cu，铜银合金中的Ag
	Bi及Sb	沉淀	对于Bi 1mol·$L^{-1}HNO_3$，对于Sb 0.5mol·$L^{-1}H_2SO_4$，Pt电极，在(+1.0～1.1)V时；灵敏度：对于Bi为1.8mg·L^{-1}，对于Sb为1.6mg·L^{-1}	伍德和罗氏合金中的Bi
(5) 2-巯基-5-硫代-1,3,4-硫代二唑（铋试剂Ⅰ）及其衍生物 铋试剂Ⅰ HN—N S=C　C—SH 　S	Cu	沉淀	从pH5到1mol·L^{-1}HCl，Pt电极，根据在+0.9V试剂的氧化电流，灵敏度20μg·L^{-1}（铋试剂Ⅰ）及25μg·L^{-1}（巯基三唑），在滴汞电极，根据在−0.62V时金属的还原电流以及在不施加外电动势的石墨电极上	铝合金、杜拉铝(硬铝)黄铜、青铜、铜杂矿石及铬镍铜
	Pd	沉淀	NaAc+HAc，滴汞电极，按照在(−0.3～0.5)V时Pd的还原电流，最灵敏为苯并噻唑硫醇1mg·L^{-1}	
铋试剂Ⅱ C_6H_5—N—N S=C　C—SH 　S	Ag	沉淀	0.1mol·L^{-1}乙酸盐及丁二酸-硼酸盐缓冲液，Pt电极，根据在+0.9V时苯并噻唑硫醇的氧化电流和根据乙酸盐缓冲液中Ag的还原电流，滴汞电极，根据在−0.3V时阳离子的还原电流	
苯并噻唑硫醇 （苯环并N=C(SH)—S） 苯并噁唑硫醇 （苯环并N=C(SH)—O）	Au^{3+}	沉淀	碱性溶液，Pt电极，根据在0V时Au^{3+}的还原电流（苯并噻唑硫醇）；用5-巯基-3（萘基）1,3,4-噻二唑在pH为5.5的底液用石墨电极，滴定Au，根据Au^{3+}的还原电流	矿泥及氰化的溶液，金-碲矿石
苯并咪唑甲硫醇 （CH_3取代苯环并N=C(SH)—NH）	Hg	络合形成	乙酸盐缓冲液(pH=4～5)+0.1mol·L^{-1}KCl在0V时于Pt电极上（苯并噁唑硫醇）	
巯基三唑 N—N H—C　C—SH 　NH	Cd Bi Pd	沉淀	铋试剂滴定Cd pH=5.5～7，滴汞电极，对于Bi在−0.82V时，pH=2～6，对于Pb在−0.89V时，pH=5～7	

续表

试　　剂	测定元素	反应类型	方法的特征	对　象
(6) 二巯基硫代吡喃酮类	Cu	沉淀	Pt 电极，在+0.5V 时	氧化物和硫化物矿石，粒状铝，锌合金，镀镍槽
	Pb	沉淀	乙酸盐缓冲液 pH=2.63～3.50，石墨电极，在+0.5V 时，最好用 3,5-二甲基和 3,5-二丙基二巯基硫代吡喃酮	多金属矿石和 Pb-Zn 工业生产的精砂
	Pd	沉淀	10mol·L^{-1}HCl，石墨电极，在+0.6V 时，灵敏度为 1mg·L^{-1}	镀钯槽和收集器中的钯
	Ag	沉淀	不仅在酸性介质[(0.5～3) mol·L^{-1}HCl 或 (0.05～7.5) mol·$L^{-1}$$H_2SO_4$)] 中，而且也可在碱性介质 (pH10) 中，石墨电极，在+0.5V 时	工业产品
	Au^{3+}	沉淀	(0.05～9)mol·L^{-1}HCl 和 0.05～5mol·$L^{-1}$$H_2SO_4$，石墨电极在+ (0.4～0.8) V 时	
	Hg	沉淀	乙酸盐缓冲液 (pH4.27) 石墨电极，在+0.5V时	汞齐，合金，药物
	Bi	沉淀	乙酸盐缓冲液，石墨电极，在 0.5V 时，灵敏度 0.8mg·L^{-1}	伍德及罗氏合金镍合金
	As^{5+}	沉淀	4mol·$L^{-1}$$H_2SO_4$，石墨电极在+0.5V 时，最好为甲基己基二巯基吡喃酮，灵敏度 0.6mg·L^{-1}	钢、生铁，Pb-Zn 生产中的氧化物
	Sb^{3+}	沉淀	3mol·L^{-1}HCl，石墨电极，在+0.7V 时：戊基二巯基硫代吡喃酮，允许测定 0.25mg·L^{-1}	Sn-Pb 焊料，半导体的合金
	Se^{4+} Te^{4+}	沉淀	8mol·L^{-1}HCl，石墨电极，在 (+0.4～0.8) V 时，灵敏度为 1mg·L^{-1}Se 和 2.5 mg·L^{-1}Te	硒的浓缩物，电滤器的泥浆，半导体的合金
	Tl^{3+}	还原	5mol·L^{-1}HCl，石墨电极，在+ (0.6～0.7) V 灵敏度 0.33mg·L^{-1}	矿石及合金
(7) 吡啶硫醇	Au^{3+} Ag	还原沉淀	酸性介质，石墨电极，根据 Au^{3+} 还原电流 pH=1～6，+40%体积的丙酮，石墨电极，根据 Ag 的还原电流	
(8) 喹喔啉 2,3-二硫醇	Cu	沉淀	氨性缓冲液(pH10)，石墨电极，在+0.4V，能够在滴汞电极上根据金属的还原电流滴定	矿石
	Ag	沉淀	(0.005～0.5) mol·$L^{-1}$$H_2SO_4$，石墨电极在+0.4V，亦可以在滴汞电极上根据金属的还原电流滴定	
(9) 8-巯基喹啉	Cu	沉淀	pH=0.5～6，Pt 电极，在+0.9V 时，灵敏度 0.24mg·L^{-1}	青铜、黄铜、锌白铜、硬铝、硅铝明合金精砂
	Cd	沉淀	pH=3～8，Pt 电极，在+0.9V 时，灵敏度 0.5mg·L^{-1}	含锡轴承合金
	Zn	沉淀	乙酸盐及硼酸盐缓冲液(pH4.8)，Pt 电极，在+0.9V，改变 pH 可以测定 Cu，Zn 及 Fe	铝合金
	Fe^{3+}	沉淀	乙酸盐缓冲液 (pH=4～6)，Pt 电极，在 0.8V 时，灵敏度 0.75mg·L^{-1}	硅酸盐类
	Pd	沉淀	0.5mol·L^{-1}HCl，Pt 电极，在+0.9V 时，提出用 8-巯基喹啉的甲基-和卤素-衍生物	

续表

试　　剂	测定元素	反应类型	方 法 的 特 征	对　象
(9) 8-巯基喹啉 (结构式: 喹啉环 N, 8位 SH)	Ir^{4+}	还原	0.5mol・L^{-1}HCl，在 Pd 和 Cu 作为指示剂存在时，Pt 电极，在+0.9V 时	
	Au^{3+}	沉淀	0.25mol・$L^{-1}H_2SO_4$，Pt 电极，在+0.9V 时	
	Ag	沉淀	(0.05～3) mol・$L^{-1}H_2SO_4$，(0.1～1) mol・$L^{-1}HNO_3$，Pt 电极，在+0.8V 时，灵敏度 0.27mg・L^{-1}	
	Hg	沉淀	乙酸盐介质，Pt 电极，在+0.8V 时，能够连续滴定 Hg-Ag，Hg-Pd，Hg-Cu。提出用甲基-和卤素-衍生物滴定，后者较 8-巯基喹啉灵敏，灵敏度 0.18mg・L^{-1}	矿石和汞的有机化合物
	In^{3+}	沉淀	乙酸盐缓冲液，(pH=3.5～8)，Pt 电极，在+0.8V 时，灵敏度 1mg・L^{-1}	
	Ga^{3+}	沉淀	乙酸盐缓冲液，(pH=4～7)，Pt 电极在+0.8V时	镓的浓缩物
	Tl^{3+}	还原	1mol・$L^{-1}H_2SO_4$，Pt 电极，在+0.8V 时，灵敏度 1mg・L^{-1}，建议用 4-甲基-和 5-溴-7-巯基喹啉	Pb-Zn 生产中的产品
	Mo^{6+}	沉淀	pH=1～5，Pt 电极在+0.8V 时，灵敏度 1mg・L^{-1}，建议用 8-巯基喹啉的甲基-和卤素-衍生物	各种（牌号）的钢
	V^{5+}	还原	pH<2 的底液，Pt 电极，在+0.8V 时	钢及合金
	Ce^{4+}	还原	1.5mol・$L^{-1}H_2SO_4$，Pt 电极在+0.9V 时，能够以微分法测定 Ce^{4+}和 V^{5+}	生铁、钢及镍基合金
	Se^{4+}	还原	0.5mol・$L^{-1}H_2SO_4$，Pt 电极，在+0.9V 时	
	Te^{4+}	络合形成	0.5mol・$L^{-1}H_2SO_4$，Se^{4+}指示剂能够用微分法测 Se^{4+}和 Te^{4+}	硒的浓缩物、烧结车间的灰尘

① 表中符号：试剂中的 R^1，R^2——甲基、乙基、丙基、己基、羧基、苯基以及其他基团，所引用电位值均是对饱和甘汞电极而言。

第二节　双电极安培滴定法

双电极安培滴定法（亦称永停滴定法）[1]是用两个相同的惰性金属（如铂）为指示电极[面积为（0.1～1）cm^2]，在两个电极间外加一个小电压[一般为（10～200）mV]，以保证指示电极上的反应不改变溶液的组成。施加电压时，若溶液中的电极极化，则在滴定终点前，仅有很小或无电流通过，当到达终点时，滴定剂略有过量，电极去极化，溶液中立即有电流通过，串接在电极和外加电压间的电流计指针突然偏转，不再回复到零。反之，若终点前后，电极由去极化变为极化，则电流计指针突然从偏转回复到零，不再变动。通过电流的这种急剧变化，即可确定滴定终点。图 5-2 是双电极安培滴定法线路简图。

调节 R_1，使加于电极上的电压为几十到几百毫伏（视情况而定，很少超过 500mV，在不可逆体系有时要用较大的电压）。用作水分滴定法终点时则调节 R_1 使电流计的初始电流为（5～10）μA。其他手续同电位滴定法，唯每次加入滴定液搅拌后观察电流计读数，直至加入滴定液搅拌后，电流突增或突减，并不再回复时为滴定终点。

关于双电极安培滴定的滴定曲线可以滴定期间发生在每一电极上的反应加以解释，涉及的两个电对不同，滴定曲线的形状也不同；滴定曲线的方程式可以从极化曲线方程式推导出。

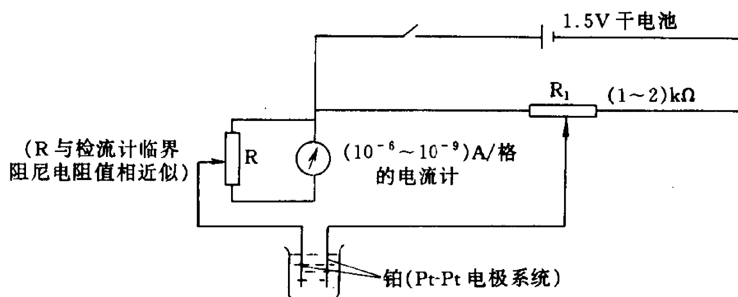


图 5-2 双电极安培滴定法装置示意图

双电极安培滴定法的主要优点是装置和电极系统非常简单，并且容易操作，在用非水溶液工作时这一点就显得特别重要，这是因为适宜于非水溶液工作的参比电极是很难制得的。如果滴定反应能获得准确结果，则双电极安培滴定一般是具有高准确度的；在某些情况下，双电极安培滴定法较普通的电位滴定法灵敏得多。

双电极安培滴定法应用示例及测定条件等参见表 5-5。

表 5-5 双电极安培滴定法的应用

编号	被测定的物质	试　剂	施加的电位 E/mV	步　骤	摘　要	文　献[①]
1	Al（纯溶液或某些药物制剂中的）	1,2-二氨基环己烷-N,N,N',N',-四乙酸	1000	在 pH3.5 乙酸盐缓冲溶液中，于(70～80)℃进行滴定	—	
2	As^{3+}	Br_2	200	试剂从含有 0.2mol·L^{-1} NaBr 的 0.1mol·L^{-1} H_2SO_4 电产生	—	
		Ag^{2+}		方法见 48	—	
3	Au $(10^{-6}\sim10^{-3})$ mol·L^{-1}	$HgClO_4$	400	在 0.5mol·L^{-1} H_2SO_4 中，测量的电流开始线性增加处为等当点	测定 (2.5～3900) μgAu，相对标准偏差为 0.34%～1.49%	
4	Bi^{3-}	过量的 EDTA，0.01 mol·L^{-1} $Hg(NO_3)_2$ 反滴定		1mol·L^{-1} NaAc 为支持电解质	Cd^{2+},Ni^{2+},Fe^{3+},Pb^{2+},Zn^{2+} 也能以同法测定，误差<2%；用 2 个 Hg 指示电极	
5	Bi	二甲酚橙为滴定剂	—	—	痕量	23
6	Bi-Mg-Ca 二元或三元混合物	EDTA	600	pH＝4.5～6.0，NaOAc 介质中，首先滴定 Bi；pH＝9.0～10.0 时，最后滴定 Mg、Pt 电极		24
7	Ca^{2+}	EDTA	100	0.1mol·L^{-1} NH_3 缓冲液；镀 Hg 的 Au 电极	Cu 能同样加以测定	
8	Ce^{3+}	Ag^{2+}		方法见 48	—	
9	Ce^{4+}	Fe^{2+}	100	3mol·L^{-1} H_2SO_4 方法见 47	VO_3^- 能同样加以测定，用 50mV	
10	Ce^{4+}（褐帘石中，0.30%）	半胱氨酸	200～400	(0.1～1.0) mol·L^{-1}HCl 或 (0.05～0.5) mol·L^{-1} H_2SO_4	$(2.5\times10^{-5}\sim6.2\times10^{-3})$ mol·L^{-1} Ce^{4+} 能滴定；Ce^{4+}＋半胱氨酸为 (1+1)	

续表

编号	被测定的物质	试　剂	施加的电位 E/mV	步　骤	摘　要	文　献[①]
11[23]	Co	二甲酚橙	—	—	痕量	23
12	$Cr_2O_7^{2-}$			方法见 25 和 39	—	
13	Cr^{6+} (在有 V^{5+} 存在时)	羧甲基二硫代甲酸钙	250	在(3.5～8.5)mol·$L^{-1}H_2SO_4$ 中滴定曲线直线部分相当于 Cr^{6+}，继续的钟形范围部分相当于 V^{5+}，第一个化学计量点表明 $Cr_2O_7^{2-}$＋试剂为(1＋0.75)(V^{5+}的浓度＞3×10^{-3}mol·L^{-1})无 V^{5+}存在时，则当 $Cr_2O_7^{2-}$浓度从 0.2×10^{-3}mol·L^{-1} 增至 2×10^{-3}mol·L^{-1}时则 $Cr_2O_7^{2-}$＋试剂为从(1＋2)改变为(1＋1)	Fe, Co, Ni, Mn, V, W, Cu, Al, Zn, Pb, Bi, Cd, NO_3^-(＜0.2mol·L^{-1})及 Cl^-(≤5×10^{-3} mol·L^{-1})不干扰 Cr^{6+}的滴定；25 倍过量的 Mn^{6+}在 H_3PO_4 及 Fe^{3+}分别以≥4 和 5 倍过量存在时不干扰，少量的 MnO_4^-也不影响滴定	
14	Cr^{3+}	$K_3Fe(CN)_6$	500	方法见 41	—	
15	Cu^{2+}	EDTA		方法见 7	—	
16	Dy 和 Sm (在 Trition X-100 存在时)	PAR	1500	在 pH5.68 的乙酸缓冲液中滴定 Dy，pH9.2 时滴定 Sm，Pt 电极	以调节不同的 pH 来分步滴定 Sm	25
17	Fe^{3+}，$[Fe(CN)_6]^{4-}$	$Mn_2(SO_4)_3$ $MnSO_4$	—	—	—	26
18	Fe	二甲酚橙	—	—	痕量	23
19	Fe^{3+}			方法见 39 和 48	—	
20	Hg	二甲酚橙				23
21	I^-	Ag^+	230	加样品于含有 0.32mol·L^{-1} Ac^-＋0.027mol·L^{-1} HAc 的 25ml 缓冲液中；以 Ag 阳极电产生试剂。用在 CN^-溶液中清洁过的镀 Ag 的 Pt 指示电极	—	
22		Br_2	130	从含有 0.1mol·L^{-1}NaBr 的 2mol·L^{-1}HCl 中电产生试剂	—	
23		Ce^{4+}	100	从含有 0.025 mol·L^{-1} Ce^{3+} 的 1mol·$L^{-1}H_2SO_4$ 中电产生试剂	—	
24	I_2	Sn^{2+}	150	从没有空气的 4mol·L^{-1} NaBr＋0.008mol·L^{-1}KI＋0.2mol·L^{-1}HCl＋0.2mol·L^{-1} $SnCl_2$ 中电产生试剂	能应用于碘量滴定法	
25	IO_3^-	Cu^+	50	从含有 0.02mol·L^{-1} $CuSO_4$ 的 3.2 mol·L^{-1}HCl 中电产生试剂	$Cr_2O_7^{2-}$和 V^{5+}能同样地加以测定	
26	KF (6.2～12.5) mg	0.02mol·$L^{-1}Th(NO_3)_4$ (非缓冲液中)	100，400 及 350(分别对于 Al，Bi 及 Sn 指示电极而言)	用一对极化的 Al，Bi 及 Sn 指示电极	平均偏差＜0.3%	

续表

编号	被测定的物质	试　剂	施加的电位 E/mV	步　骤	摘　要	文　献[①]
27	KF (5.2 ~ 10.5) mg			用极化及非极化Al电极对	平均偏差<0.8%	
28	Lu及Yb	络合酮Ⅱ溶液	600~800	有(3~5)滴$AgNO_3$存在的乙酸缓冲液中	对(0.0049 ~ 15.26) mg的Lu误差范围为0.07%~2.22%;对(0.0053~16.63) mg的Yb误差范围为0~5.67%	
29	钼酸盐 (10^{-6} ~ 2 × 10^{-3}) mol · L^{-1}	$HgClO_4$	40	基于在(0.5~1) mol · L^{-1} H_2SO_4及2%KSCN介质中用$HgClO_4$使Mo^{6+}还原为Mo^{5+};对亚钼酸盐中Mo的测定,试样溶于HCl + HNO_3,溶液用H_2SO_4处理并蒸发至冒SO_3烟,Fe及Cr用NH_4OH沉淀,Cu用NaOH沉淀,并在滤液中双电极安培测定Mo	对于滴定(5 ~ 4200) μgMo,相对标准偏差为0.2%~2.3%,W,Mn,Ti,Ni及Zn不干扰;只有Fe及Cr(可用NH_4OH沉淀除去)Cu(用NaOH沉淀)及V干扰	
30	α-$Na_2N_2O_3$	0.05mol · L^{-1} $Fe(CN)_6^{3-}$	100	于(1~3) mol · L^{-1}NaOH溶液中用纯粹N_2除去氧气,加入(30~80) mg范围的α-$Na_2N_2O_3$,滴定	终点时反应较慢,因此滴定手续应慢,校正稀释后,以平均极限扩散电流对所加试剂体积作图,按常法计算$Na_2N_2O_3$含量	
31	Mo^{6+} (钢中)	苄基二硫代氨基甲酸钾	400~700 (用Pt指示电极) 250~500 (用石墨指示电极)	钢样(0.1~1)g溶于25ml 1 : 4H_2SO_4及5ml H_3PO_4混合物,逐滴加(5~10) ml,HNO_3煮沸,冷却,用H_2O稀至200ml,取(2~5) ml上述溶液,加20ml 0.05mol · $L^{-1}$$H_2SO_4$及(0.5~1)g络合酮Ⅱ,在有$W^{6+}$ (>2倍)存在时加5ml 0.1mol · L^{-1}柠檬酸,用10^{-2}mol · L^{-1}试剂滴定	用络合酮Ⅱ掩蔽重金属离子,不需要初步分离铁,对含有1.15% Mo的钢样标准偏差为±0.04;Ni^{2+},Co^{2+},Mn^{2+},Zn^{2+},V^{6+},Cr^{3+},及200倍过量的Fe^{3+}不干扰	
32	Mn及Co (钢中)	$KMnO_4$ (对Mn^{2+}) $K_3Fe(CN)_6$ (对Co^{2+})	+80	Mn^{2+}在Co^{2+}存在下加入NH_4F,然后在1mol · $L^{-1}$$H_2SO_4$用0.1mol · L^{-1} $KMnO_4$滴定 Co^{2+}在碱性—NH_3介质中用0.033mol · $L^{-1}$$K_3Fe(CN)_6$滴定	对(0.27~54) mg Mn^{2+}/50ml误差≤1.5% 对(0.6~12) mg Co^{2+}/50ml误差≤1.6%	
33	NH_3	BrO^-	150	含有0.1mol · L^{-1} NaBr的硼酸盐缓冲液,pH8.5	$2NH_3 + 3BrO^- \rightarrow N_2 + 3Br^- + 3H_2O$;安培滴定法测量过量游离$Br_2$	
34	$Na_2S_2O_3$	—	—	Pt和玻碳电极、甲酰胺介质中	误差<1%	27
35	O_2 (在水中)	—	200	Pt电极	—	28

续表

编号	被测定的物质	试　剂	施加的电位 E/mV	步　骤	摘　要	文　献[1]
36	Pt（重整催化剂中）	Ce^{4+}	100	含约0.55%Pt的Al_2O_3支持的催化剂，试样10g溶于(1+1) H_2SO_4+HCl混合液中，用Zn粉分离出Pt，使之溶于王水，最后使HCl和H_2SO_4浓度分别为(0.3～0.7) mol・L^{-1}和0.5mol・L^{-1}，用过量CuCl使Pt^{4+}还原为Pt^{2+}，首先用Ce^{4+}滴定Cu^{+}，继之滴定Pt^{2+}	—	
37	Pt（Pt-Ni合金中）	$Ce(SO_4)_2$ (0.1或0.01 mol・L^{-1})	100	(0.5～0.8) g试样溶于王水，蒸发至初次出现结晶，浓HCl蒸发三次，最后一次所得结晶溶于水，取出(50～80) mg的Pt的溶液，加(3～6) ml 1% CuCl，$Ce(SO_4)_2$滴定	(5～50) mg Pt，滴定的标准偏差为0.14%	
38	Pu和U（混合氧化物燃料中）	$Cr_2O_7^{2-}$	200	在0.5mol・L^{-1} $H_2SO_4^-$ 1mol・L^{-1} HNO_3中，还原试样以U^{4+}及Pu^{3+}存在，稀释以降低酸度，使介质为0.05mol・L^{-1} HNO_3+0.025mol・$L^{-1}H_2SO_4^+$ 0.2mol・L^{-1}氨基磺酸，用$Cr_2O_7^{2-}$双电极安培滴定能产生二个终点，相当于$U^{4+} \to U^{6+}$及$Pu^{3+} \to Pu^{4+}$的连续氧化	Pu-U混合物中含15%～30% Pu，对含有(100～200) mg的Pu+U，Pu：U比率结果的精密度(3σ)为±0.6%，Fe与V定量干扰Pu，Cu对U非定量干扰，大量Mo掩蔽U的终点	
39	$S_2O_3^{2}$	I_2	135	从没有空气的含有0.1mol・L^{-1} KI的0.1mol・L^{-1}HCl中电产生试剂	$Cr_2O_7^{2-}$，Fe^{3+}或其他氧化剂用稍加修改的方法即能加以测定	
40	SO_3^{2-}（1%～4%显影明胶溶液中）	0.001mol・$L^{-1}KIO_3$	—	明胶于室温溶胀1h后，加热至<50℃，过量的KI及HCl，浸入2个Pt极化电极，滴定，从电流密度为滴定剂体积的函数作图求化学计量点	对测定4×10^{-1}mol・$L^{-1}SO_3^{2}$标准偏差为±0.40 在≤6%收缩明胶中，未检出SO_3^{2}	
41	连多硫酸盐类，以及铬酸盐溶液中的Cr^{3+}	NaOCl（滴定连多硫酸盐） $K_3Fe(CN)_6$（滴定Cr^{3+}）	500	(5～50)ml试样溶液稀至250ml，取10ml，NaOH中和至初次见到混浊，加10ml磷酸盐缓冲液pH6，浸入2个Pt电极(1×1cm)，用(0.05～0.1) mol・L^{-1}NaOCl滴定连多硫酸盐直至电流上升；加15ml 20mol・L^{-1}NaOH，热至50℃用(0.01～0.1)mol・$L^{-1}K_3Fe(CN)_6$滴定Cr^{3+}至电流显著增加		
42	Sb^{3+}	Br_2	200	方法见2	—	

续表

编号	被测定的物质	试　剂	施加的电位 E/mV	步　骤	摘　要	文　献[①]
43	Sb 和 As（阳极泥中）同时测定	$Ce(SO_4)_2$ (10^{-1}～10^{-2} mol · L^{-1})	60	在 6mol · L^{-1} HCl，0 ℃下滴定 Sb，在室温，4mol · L^{-1} HCl 和氯化碘（催化剂）存在下滴定砷。阳极泥试样(0.2～0.5) g 在克氏瓶中，加 (1～2) ml 浓 H_2SO_4 小火加热溶解，冷却水洗出溶液于小烧杯，测定手续同上	Sb 量大于 As 量 5～6 倍或 As 量大于 Sb3～4 倍对测定均无影响，Sb. As 可测至最小浓度达 5×10^{-4}mol · L^{-1}	
44	Sn(Ⅰ)	—	—	甲酰胺介质中 Pt 和玻碳电极	—	27
45	β-硅钼酸	$FeSO_4$	40	0.33mol · L^{-1} EDTA ＋ 酒石酸 (0.5g/150ml) 于氯乙酸缓冲液，pH2 时，滴定速率控制为 0.125ml · L^{-1}	研究了 pH 对 β-硅钼酸及其 α-类似物的阳极波和阴极波电位的影响	
46	Tl^{+}	Br_2	200	方法见 22		
47	U^{6+}	Ti^{3+}	250	从含有 0.6mol · $L^{-1}Ti^{6+}$的硫酸盐＋10mg $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2\cdot6H_2O$（催化剂）的 7mol · L^{-1} H_2SO_4 中电产生试剂	V（方法见 39），Ce^{4+}，和 Fe^{3+} 也能加以测定	
48	V^{4+}	Ag^{2+}	200	在 0℃ 时从含有 0.1mol · $L^{-1}AgNO_3$ 的 5mol · $L^{-1}HNO_3$ 中电产生试剂（Au 发生阳极），使用预先氧化过的 Pt 指示电极	As^{3+}，草酸根和 Ce^{3+} 能同样地加以测定	
49	V^{5+}	Ti^{3+}	350	方法见 47 方法见 8 和 25	— —	
50	Zn^{2+}	$Fe(CN)_6^{4-}$	100	于试样中加入稍稍过量的 EDTA，调整至 pH 为 2.1，加入 10 滴 10%$K_3Fe(CN)_6$ 溶液，并用标准试剂滴定	EDTA 消除最大多数的干扰	
51	Zn^{2+}和 Cd^{2+} 的同时测定	$K_4Fe(CN)_6$	50	试样（Zn、Cd 溶液）加 HCl 浓度达 1mol · L^{-1}溶液总体积为 60ml，加 0.6% $K_3Fe(CN)_6$ 溶液 5 滴，用 $K_4Fe(CN)_6$ 滴定至电流上升为 Zn 的终点；然后在溶液中加入$(NH_4)_2SO_4$9g 浓度相当于 1.14 mol · L^{-1}，电流回降近于零，继续滴定至电流再度上升为 Cd 的终点	本法应用于海绵镉的分析：称取 (0.5～0.8) g 试样，用 10% HCl 溶解过滤、加浓 HNO_3 0.5ml，蒸干，残留物溶于 50ml 6mol · L^{-1} HCl 中，乙醚萃取去铁，蒸去乙醚移入 250ml 容量瓶，稀至刻度，吸取 50ml 于烧杯加 H_2O 10ml，$K_3Fe(CN)_6$ 数滴；即按常法滴定	
52	Zr	二甲酚橙	—	—	痕量	23
53	某些含卤素的药物	—	—	DMF 溶液中	—	29
54	对苯二酚	$Mn_2(SO_4)_3$ $MnSO_4$	—	—	—	26

续表

编号	被测定的物质	试剂	施加的电位 E/mV	步骤	摘要	文献①
55	草酸	$Mn_2(SO_4)_3$ $MnSO_4$	—	—	—	26
56	不饱和的碳氢化合物	Br_2	200	从含有30ml冰乙酸，13ml CH_3OH，7ml 1mol·L^{-1} KBr和0.1g $Hg(Ac)_2$溶液中电产生试剂、滴定至预先测定过的恒定指示电流	—	
57	酮，酮和醛的混合物	$NH_2OH \cdot HCl$	采用两个Cu电极	基于0.1mol·L^{-1}吡啶在异-丙醇中滴定剂$NH_2OH \cdot HCl$的定量氧化 在滴定醛和酮的二元混合物时第一个化学计量点代表醛的滴定，第二个化学计量点代表酮的滴定	滴定少量（5～20）mg的酮可获得良好结果。只能滴定8mg的异-丁基甲基酮，最大相对误差为1.3%	
58	二甲基对苯二酸酯中的甲基对甲酰苯甲酸酯	$Na_2S_2O_3$ (0.01mol·L^{-1})	10～15	二甲基对苯二酸酯样品于CH_2Cl_2中用CH_3OH沉淀后的滤液，用CH_3OH中的碱性K_2HgI_4在0℃时使之和甲基对甲酰苯甲酸酯作用，放出的Hg和0.01mol·$L^{-1}I_2$（有HAc存在下）反应，剩余的I_2用0.0025mol·L^{-1} $Na_2S_2O_3$滴定	相对标准偏差1.5%	
59	四苯基硼酸盐（Ph_4B^-）	(95+5) $CHCl_3$+HAc中的0.01mol·L^{-1} 4,7-二氯喹啉溴化物过溴化物	—	在(95+5)CH_3OH+HAc中滴定，反应包括1mol的Ph_4B^-及2原子Br；进一步吸收Br很慢不影响测定	测定（0.02～0.1）mmol的Ph_4B^-，最大相对误差为±1%	
60	电镀浴中的硫脲	$Hg(NO_3)_2$ (0.01mol·L^{-1})	40 2个Hg指示电极	滴定能在$CdSO_4$，$(NH_4)_2SO_4$，$NiCl_2$，$NiSO_4$，$CuSO_4$及H_2SO_4存在下进行	灵敏，快速(5～7)min	
61	葡萄糖和果糖				采用2个Cu电极，测定水-乙醇溶剂中的单糖，也可分析酒中的单糖	30
62	H_2CO_3、HAc和丁酸的二元或三元混合物	0.1mol·L^{-1} KOEt的乙醇溶液		连续分别测定这些酸的乙醇溶液	采用2个Cu电极，测定（0.8～9.2）mg的酸，标准偏差为±0.32mg。只测定一种酸时，偏差小于±0.08mg	31

① 除注明文献号外，其他请参阅文献[2]。

参考文献

1 方惠群，虞振新．电化学分析，北京：原子能出版社，1984：388～400

2 杭州大学化学系分析化学研究室．分析化学手册（第一版）第三分册．北京：化学工业出版社，1983

3 Kolthoff，Lingane，Polarography，Vol2．2d ed．New York：Interscience，1952

4 M．Kobrova，Chem．Listy，1973；67(7)：762～767

5 Chemical Abstracts，1988；108：10549h

6 Chemical Abstracts, 1993; 119: 194609z
7 Chemical Abstracts, 1987; 107: 69823r
8 Chemical Abstracts, 1982; 96: 96690f
9 Chemical Abstracts, 1982; 97: 48904c
10 Chemical Abstracts, 1984; 100: 16881g
11 Chemical Abstracts, 1987; 106: 144911c
12 Chemical Abstracts, 1988; 108: 105459h
13 Chemical Abstracts, 1987; 107: 222648j
14 Chemical Abstracts, 1985; 102: 214247j
15 董守安、贵金属, 1994; 15: 73
16 Chemical Abstracts, 1990; 112: 15734x
17 Agrawal. O. P. et al., J. Electrochem. Soc. India, 1992; 41: 77
18 Chemical Abstracts, 1982; 96: 228255e
19 Chemical Abstracts, 1984; 100: 44667k
20 Chemical Abstracts, 1987; 106: 85005k
21 Chemical Abstracts, 1992; 115: 269614a
22 Chemical Abstracts, 1992; 114: 124945d
23 Srivastava H P et al. Chem Environ Des, 1993; 2: 137
24 Zhdanov A K et al. U26 Khim Zh, 1981; 6: 9
25 Srivastava H P et al. J Indian Chem Soc, 1996; 73(4~5):181
26 Pasztor J et al. Magy Kem Foly, 1993; 99(5):205
27 Mishra, U et al. Bull Electrochem, 1991; 7(12):576
28 Toledo A P P et al. Cienc. Cult (Sao Paulo), 1984; 36(1):98
29 Badakshamov J. Anal Chem, 1995; 50 (7): 703
30 Chemical Abstracts, 1987; 107: 21834t
31 Chemical Abstracts, 1983; 98: 191019u
32 Chemical Abstracts, 1987; 107: 18974;
33 Chemical Abstracts, 1992; 116: 33529w

第六章　电位分析法

第一节　电　位　法

一、标准电极电位及式量电位

1. 标准电极电位

表（6-1）中所列各种氧化还原体系的标准电极电位是以标准氢电极的电位为零相比较的值。对于一个给定电极与标准氢电极组合为原电池时，所得的电动势，就是给定电极的电极电位。关于电极电位的正负号，在分析化学中采用的惯例是给定电极的还原性大于标准氢电极（即在该电极上实际进行的反应是氧化反应），则它的电极电位为负值；如给定电极的还原性小于氢电极（即电极上实际进行的反应是还原反应），则电极电位定为正值。例如，对于 $a_{Zn^{2+}}=1$ 的锌电极与标准氢电极所组成的电池，在锌极上实际进行的反应是氧化反应，因此，锌的标准电极电位为－0.762V。对于 $a_{Cu^{2+}}=1$ 的铜电极与标准氢电极所组成的电池，在铜电极上进行的反应是还原反应，则铜的标准电极电位为＋0.345V。

半反应的反应物或产物包含 H^+ 时，溶液是酸性，包括 OH^-、NH_3、CN^-、CO_3^{2-} 或 S^{2-} 的半反应，表示在碱性溶液中的反应。

半反应左端的物质是氧化剂而在右端的物质是还原剂。

表 6-1 中顺序是按照标准电位值由低到高（或代数值由小到大）的次序排列。

表 6-1　标准电极电位（标准氢电极为参比电极）[1]

编号	电　极　反　应	$E^\ominus$/V	编号	电　极　反　应	$E^\ominus$/V
1	$Li^+ + e^- \rightleftharpoons Li$	−3.024	21	$Nd^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Nd$	−2.44
2	$Cs^+ + e^- \rightleftharpoons Cs$	−3.02	22	$Pu(OH)_3 + 3e^- \rightleftharpoons Pu + 3OH^-$	−2.42
3	$Ca(OH)_2 + 2e^- \rightleftharpoons Ca + 2OH^-$	−3.02	23	$Sm^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Sm$	−2.41
4	$Rb^+ + e^- \rightleftharpoons Rb$	−2.99	24	$Gd^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Gd$	−2.40
5	$Sr(OH)_2 \cdot 8H_2O + 2e^- \rightleftharpoons Sr + 2OH^- + 8H_2O$	−2.99	25	$UO_2 + 2H_2O + 4e^- \rightleftharpoons U + 4OH^-$	−2.39
			26	$La^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons La$	−2.37
6	$Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O + 2e^- \rightleftharpoons Ba + 2OH^- + 8H_2O$	−2.97	27	$Y^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Y$	−2.37
7	$H(g)$① $+ OH^- \rightleftharpoons H_2O + e^-$	−2.93	28	$H_2AlO_3^- + H_2O + 3e^- \rightleftharpoons Al + 4OH^-$	−2.35
8	$K^+ + e^- \rightleftharpoons K$	−2.924	29	$Mg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Mg$	−2.34
9	$Ra^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ra$	−2.92	30	$H_2ZrO_3 + H_2O + 4e^- \rightleftharpoons Zr + 4OH^-$	−2.32
10	$Ba^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ba$	−2.90	31	$Am^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Am$	−2.32
11	$Sr^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Sr$	−2.89	32	$Al(OH)_3 + 3e^- \rightleftharpoons Al + 3OH^-$	−2.31
12	$Ca^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ca$	−2.87	33	$Be_2O_3^{2-} + 3H_2O + 4e^- \rightleftharpoons 2Be + 6OH^-$	−2.28
13	$La(OH)_3 + 3e^- \rightleftharpoons La + 3OH^-$	−2.80	34	$Lu^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Lu$	−2.25
14	$Lu(OH)_3 + 3e^- \rightleftharpoons Lu + 3OH^-$	−2.72	35	$\frac{1}{2}H_2 + e^- \rightleftharpoons H^-$	−2.23
15	$Na^+ + e^- \rightleftharpoons Na$	−2.714	36	$U(OH)_4 + e^- \rightleftharpoons U(OH)_3 + OH^-$	−2.2
16	$Mg(OH)_2 + 2e^- \rightleftharpoons Mg + 2OH^-$	−2.68	37	$U(OH)_3 + 3e^- \rightleftharpoons U + 3OH^-$	−2.17
17	$ThO_2 + 2H_2O + 4e^- \rightleftharpoons Th + 4OH^-$	−2.64	38	$H^+ + e^- \rightleftharpoons H(g)$	−2.10
18	$Sc(OH)_3 + 3e^- \rightleftharpoons Sc + 3OH^-$	−2.6	39	$Sc^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Sc$	−2.08
19	$HfO(OH)_2 + H_2O + 4e^- \rightleftharpoons Hf + 4OH^-$	−2.50	40	$Pu^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Pu$	−2.07
20	$Ce^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Ce$	−2.48			

续表

编号	电极反应	$E^\ominus$/V
41	$AlF_6^{3-}+3e^- = Al+6F^-$	−2.07
42	$Th^{4+}+4e^- = Th$	−1.90
43	$Np^{3+}+3e^- = Np$	−1.86
44	$H_2PO_2^-+e^- = P+2OH^-$	−1.82
45	$U^{3+}+3e^- = U$	−1.80
46	$ThO_2+4H^++4e^- = Th+2H_2O$	−1.80
47	$H_2BO_3^-+3e = B+4OH^-$	−1.79
48	$Ti^{2+}+2e^- = Ti$	−1.75
49	$SiO_3^{2-}+3H_2O+4e^- = Si+6OH^-$	−1.73
50	$HPO_3^{2-}+2H_2O+3e^- = P+5OH^-$	−1.71
51	$Hf^{4+}+4e^- = Hf$	−1.70
52	$Be^{2+}+2e^- = Be$	−1.70
53	$HfO^{2+}+2H^++4e^- = Hf+H_2O$	−1.68
54	$Al^{3+}+3e^- = Al$	−1.67
55	$HPO_3^{2-}+2H_2O+2e^- = H_2PO_2^-+3OH^-$	−1.65
56	$Na_2UO_4+4H_2O+2e^- = U(OH)_4+2Na^++4OH^-$	−1.61
57	$Zr^{4+}+4e^- = Zr$	−1.53
58	$[Fe(CN)_6]^{4-}+2e^- = Fe+6CN^-$	−1.5
59	$Mn(OH)_2+2e^- = Mn+2OH^-$	−1.47
60	$ZnS+2e^- = Zn+S^{2-}$	−1.44
61	$ZrO_2+4H^++4e^- = Zr+2H_2O$	−1.43
62	$2SO_3^{2-}+2H_2O+2e^- = S_2O_4^{2-}+4OH^-$	−1.4
63	$UO_2+4H^++4e^- = U+2H_2O$	−1.40
64	$As+3H_2O+3e^- = AsH_3+3OH^-$	−1.37
65	$MnCO_3+2e^- = Mn+CO_3^{2-}$	−1.35
66	$Cr(OH)_3+3e^- = Cr+3OH^-$	−1.3
67	$[Cr(CN)_6]^{4-} = [Cr(CN)_6]^{3-}+e^-$（在KCN溶液中）	−1.28
68	$[Zn(CN)_4]^{2-}+2e^- = Zn+4CN^-$	−1.26
69	$Zn(OH)_2+2e^- = Zn+2OH^-$	−1.245
70	$CdS+2e^- = Cd+S^{2-}$	−1.23
71	$H_2GaO_3^-+H_2O+3e^- = Ga+4OH^-$	−1.22
72	$ZnO_2^{2-}+2H_2O+2e = Zn+4OH^-$	−1.216
73	$CrO_2^-+2H_2O+3e^- = Cr+4OH^-$	−1.2
74	$SiF_6^{2-}+4e = Si+6F^-$	−1.2
75	$TiF_6^{2-}+4e^- = Ti+6F^-$	−1.19
76	$In_2O_3+3H_2O+6e^- = 2In+6OH^-$	−1.18
77	$V^{2+}+2e^- = V$	−1.18
78	$16H_2O+HV_6O_{17}^{3-}+30e^- = 6V+33OH^-$	−1.15
79	$N_2+4H_2O+4e^- = N_2H_4+4OH^-$	−1.15
80	$HCO_2^-(aq)$②$+2H_2O+2e^- = HCHO(aq)+3OH^-$	−1.14
81	$Nb^{3+}+3e^- = Nb$	−1.1
82	$NiS(\gamma)$③$+2e^- = Ni+S^{2-}$	−1.07
83	$ZnCO_3+2e^- = Zn+CO_3^{2-}$	−1.06
84	$BF_4^-+3e^- = B+4F^-$	−1.06
85	$Mn^{2+}+2e^- = Mn$	−1.05
86	$PO_4^{3-}+2H_2O+2e^- = HPO_3^{2-}+3OH^-$	−1.05

编号	电极反应	$E^\ominus$/V
87	$N_2O+5H_2O+4e^- = 2NH_2OH+4OH^-$	−1.05
88	$MoO_4^{2-}+4H_2O+6e^- = Mo+8OH^-$	1.05
89	$WO_4^{2-}+4H_2O+6e^- = W+8OH^-$	−1.05
90	$Tl_2S+2e^- = Tl+S^{2-}$	−1.04
91	$[Zn(NH_3)_4]^{2+}+2e^- = Zn+4NH_3(aq)$	−1.03
92	$FeS(\alpha)$③$+2e = Fe+S^{2-}$	−1.01
93	$In(OH)_3+3e^- = In+3OH^-$	−1.0
94	$PbS+2e^- = Pb+S^{2-}$	−0.98
95	$CNO^-+H_2O+2e^- = CN^-+2OH^-$	−0.96
96	$Sn(OH)_6^{2-}+2e^- = HSnO_2^-+3OH^-+H_2O$	−0.96
97	$Pu(OH)_4+e^- = Pu(OH)_3+OH^-$	−0.95
98	TiO_2(无定形)$+4H^++4e^- = Ti+2H_2O$	−0.95
99	$Cu_2S+2e = 2Cu+S^{2-}$	−0.95
100	$CO_3^{2-}+2H_2O+2e^- = HCO_2^-+3OH^-$	−0.95
101	$SnS+2e^- = Sn+S^{2-}$	−0.94
102	$CoS(\alpha)+2e^- = Co+S^{2-}$	−0.93
103	$Te+2e^- = Te^{2-}$	−0.92
104	$Cd(CN)_4^{2-}+2e^- = Cd+4CN^-$	−0.90
105	$SO_4^{2-}+H_2O+2e^- = SO_3^{2-}+2OH^-$	−0.90
106	$Cr^{2+}+2e^- = Cr$	−0.9
107	$HGeO_3^-+2H_2O+4e^- = Ge+5OH^-$	−0.9
108	$P+3H_2O+3e^- = PH_3+3OH^-$	−0.88
109	$Fe(OH)_2+2e^- = Fe+2OH^-$	−0.877
110	$NiS(\alpha)+2e^- = Ni+S^{2-}$	−0.86
111	$SbS_2^-+3e^- = Sb+2S^{2-}$	−0.85
112	$2NO_3^-+2H_2O+2e^- = N_2O_4+4OH^-$	−0.85
113	$Si+2H_2O = SiO_2+4H^++4e^-$	−0.84
114	$[Co(CN)_6]^{3-}+e^- = [Co(CN)_6]^{4-}$	−0.83
115	$PtS+2e^- = Pt+S^{2-}$	−0.83
116	$2H_2O+2e^- = H_2+2OH^-$	−0.828
117	$UO_2^{2+}+4H^++6e^- = U+2H_2O$	−0.82
118	$[Ni(CN)_4]^{2-}+e^- = [Ni(CN)_3]^{2-}+CN^-$	−0.82
119	$Cd(OH)_2+2e^- = Cd+2OH^-$	−0.81
120	$Ta_2O_5+10H^++10e^- = 2Ta+5H_2O$	−0.81
121	$CdCO_3+2e^- = Cd+CO_3^{2-}$	−0.8
122	$ZnSO_4\cdot 7H_2O+2e^- = Zn$(汞齐)$+SO_4^{2-}$	−0.799
123	$HSnO_2^-+H_2O+2e^- = Sn+3OH^-$	−0.79
124	$Se+2e^- = Se^{2-}$	−0.78
125	$Zn^{2+}+2e^- = Zn$	−0.762
126	$TlI+e^- = Tl+I^-$	−0.76
127	$CuS+2e^- = Cu+S^{2-}$	−0.76
128	$FeCO_3+2e^- = Fe+CO_3^{2-}$	−0.755
129	$AsS_2^-+3e^- = As+2S^{2-}$	−0.75
130	$CrCl_2+e^- = Cr+2Cl$	0.74
131	$Co(OH)_2+2e^- = Co+2OH^-$	−0.73
132	$H_3BO_3+3H^++3e^- = B+3H_2O$	−0.73
133	$N_2O_2^{2-}+6H_2O+4e^- = 2NH_2OH+6OH^-$	−0.73
134	$Cr^{3+}+3e^- = Cr$	−0.71
135	$Ag_2S+2e^- = 2Ag+S^{2-}$	−0.71

续表

编号	电极反应	$E^{\ominus}$/V
136	$AsO_4^{3-}+2H_2O+2e^- = AsO_2^-+4OH^-$	−0.71
137	$HgS+2e^- = Hg+S^{2-}$	−0.70
138	$[Mn(CN)_6]^{3-}+e^- = [Mn(CN)_4]^{2-}+2CN^-$	−0.7
139	$Te+2H^++2e^- = H_2Te$	−0.7
140	$Ni(OH)_2-2e^- = Ni+2OH^-$	−0.69
141	$AsO_2^-+2H_2O+3e^- = As+4OH^-$	−0.68
142	$Ag_2S+H_2O+2e^- = 2Ag+OH^-+SH^-$	−0.67
143	$Fe_2S_3+2e^- = 2FeS+S^{2-}$	−0.67
144	$SbO_2^-+2H_2O+3e^- = Sb+4OH^-$	−0.66
145	$TlBr+e^- = Tl+Br^-$	−0.658
146	$Ga^{3+}+e^- = Ga^{2+}$	−0.65
147	$CoCO_3+2e^- = Co+CO_3^{2-}$	−0.632
148	$Nb_2O_5+10H^++10e^- = 2Nb+5H_2O$	−0.63
149	$U^{4+}+e^- = U^{3+}$	−0.61
150	$SO_3^{2-}+3H_2O+6e^- = S^{2-}+6OH^-$	−0.61
151	$Au(CN)_2^-+e^- = Au+2CN^-$	−0.60
152	$AsS_4^{3-}+2e^- = AsS_2^-+2S^{2-}$	−0.6
153	$[Cd(NH_3)_4]^{2+}+2e^- = Cd+4NH_3(aq)$	−0.597
154	$ReO_4^-+2H_2O+3e^- = ReO_2+4OH^-$	−0.594
155	$H_3PO_3+2H^++2e^- = H_3PO_2+H_2O$	−0.59
156	$HCHO(aq)+2H_2O+2e^- = CH_3OH(aq)+2OH^-$	−0.59
157	$ReO_4^- +4H_2O+7e^- = Re+8OH^-$	−0.584
158	$NO_3^-+NO+e^- = 2NO_2^-$	−0.58
159	$2SO_3^{2-}+3H_2O+4e^- = S_2O_3^{2-}+6OH^-$	−0.58
160	$2CuS+2e^- = Cu_2S+S^{2-}$	−0.58
161	$PbO+H_2O+2e^- = Pb+2OH^-$	−0.578
162	$ReO_2+H_2O+4e = Re+4OH^-$	−0.576
163	$TeO_3^{2-}+3H_2O+4e^- = Te+6OH^-$	−0.57
164	$Fe(OH)_3+e^- = Fe(OH)_2+OH^-$	−0.56
165	$PbS+H_2O+2e^- = Pb+OH^-+SH^-$	−0.56
166	$O_2^- = O_2+e^-$	−0.56
167	$TlCl+e^- = Tl+Cl^-$	−0.557
168	$2NH_4^++2e^- = 2NH_3(aq)+H_2$	−0.55
169	$S_4^{2-}+2e^- = S^{2-}+S_3^{2-}$	−0.55
170	$As+3H^++3e^- = AsH_3$	−0.54
171	$HPbO_2^-+H_2O+2e^- = Pb+3OH^-$	−0.54
172	$Cu_2S+2e^- = 2Cu+S^{2-}$	−0.54
173	$Ga^{3+}+3e^- = Ga$	−0.52
174	$S_2^{2-}+2e^- = 2S^{2-}$	−0.51
175	$[Ag(CN)_3]^{2-}+e^- = Ag+3CN^-$	−0.51
176	$Sb+3H^+-3e^- = SbH_3(g)$	−0.51
177	$H_3PO_2+H^++e^- = P+2H_2O$	−0.51
178	$S+2e^- = S^{2-}$	−0.508
179	$PbCO_3+2e^- = Pb+CO_3^{2-}$	−0.506
180	$H_3PO_3+2H^++2e^- = H_3PO_2+H_2O$	−0.50
181	$2CO_2+2H^++2e^- = H_2C_2O_4(aq)$	−0.49
182	$H_3PO_3+3H^++3e^- = P+3H_2O$	−0.49
183	$[Ni(NH_3)_6]^{2+}+2e^- = Ni+6NH_3(aq)$	−0.48
184	$NO_2^-+H_2O+e^- = NO+2OH^-$	−0.46
185	$BiOOH+H_2O+3e^- = Bi+3OH^-$	−0.46
186	$ClO_3^-+H_2O+e^- = ClO_2(g)+2OH^-$	−0.45
187	$NiCO_3+2e^- = Ni+CO_3^{2-}$	−0.45
188	$In^{3+}+e^- = In^{2+}$	−0.45
189	$Fe^{2+}+2e^- = Fe$	0.441
190	$CdSO_4\cdot\frac{8}{3}H_2O+2e^- =$ Cd(汞齐)$+SO_4^{2-}$	−0.435
191	$Eu^{3+}+e^- = Eu^{2+}$	−0.43
192	$[Cu(CN)_2]^-+e^- = Cu+2CN^-$	−0.43
193	$[Co(NH_3)_6]^{2+}+2e^- = Co+6NH_3(aq)$	0.422
194	$2H^+([H^+]=10^{-7}mol\cdot kg^{-1})+2e^- = H_2$	−0.414
195	$Cr^{3+}+e^- = Cr^{2+}$	−0.41
196	$Cd^{2+}+2e^- = Cd$	−0.402
197	$Mn(OH)_3+e^- = Mn(OH)_2+OH^-$	−0.40
198	$Ga_2O+2H^++2e^- = 2Ga+H_2O$	−0.4
199	$Hg(CN)_4^{2-}+2e^- = Hg+4CN^-$	−0.37
200	$Ti^{3+}+e^- = Ti^{2+}$	−0.37
201	$SeO_3^{2-}+3H_2O+4e^- = Se+6OH^-$	−0.366
202	$PbI_2+2e^- = Pb+2I^-$	−0.365
203	$Cu_2O+H_2O+2e^- = 2Cu+2OH^-$	−0.361
204	$Se+2H^++2e = H_2Se$	−0.36
205	$Hg_2(CN)_2+2e^- = 2Hg+2CN^-$	−0.36
206	$PbSO_4+2e^- = Pb+SO_4^{2-}$	−0.355
207	$In^{2+}+e^- = In^+$	−0.35
208	$Tl(OH)+e^- = Tl+OH^-$	−0.344
209	$In^{3+}+3e^- = In$	−0.340
210	$InCl+e^- = In+Cl^-$	−0.34
211	$Tl^++e^- = Tl$	−0.338
212	$PtS+2H^++2e^- = Pt+H_2S$	−0.30
213	$[Ag(CN)_2]^-+e^- = Ag+2CN^-$	−0.30
214	$NO_3^-+5H_2O+6e^- = NH_2OH+7OH^-$	−0.30
215	$PbBr_2+2e^- = Pb+2Br^-$	−0.280
216	$Co^{2+}+2e^- = Co$	0.277
217	$H_3PO_4+2H^++2e^- = H_3PO_3+H_2O$	−0.276
218	$HCNO+H^++e^- = \frac{1}{2}(CN)_2+H_2O$	−0.27
219	$Cu(CNS)+e^- = Cu+CNS^-$	−0.27
220	$PbCl_2+2e^- = Pb+2Cl^-$	−0.268
221	$CuS+2H^++2e^- = Cu+H_2S$	−0.259
222	$V^{3+}+e^- = V^{2+}$	−0.255
223	$Sb_2O_3+6H^++6e^- = 2Sb+3H_2O$	−0.255
224	$V(OH)_4^++4H^++5e^- = V+4H_2O$	−0.253
225	$Ni^{2+}+2e^- = Ni$	−0.250
226	$SnF_6^{2-}+4e^- = Sn+6F^-$	−0.25
227	$CH_3OH(aq)+H_2O+2e^- = CH_4+2OH^-$	−0.25
228	$HO_2^-+H_2O+e^- = OH+2OH^-$	−0.24
229	$2H_2SO_3+H^++2e^- = HS_2O_4^-+2H_2O$	−0.23
230	$N_2+5H^++4e^- = N_2H_5^+$	−0.23
231	$Cu(OH)_2+2e^- = Cu+2OH^-$	−0.224

续表

编号	电　极　反　应	$E^\ominus$/V
232	$2SO_4^{2-}+4H^++2e^-=S_2O_6^{2-}+2H_2O$	−0.22
233	$Mo^{3+}+3e^-=Mo$	−0.2
234	$CuI+e^-=Cu+I^-$	−0.187
235	$2NO_3^-+2H_2O+4e^-=N_2O_2^{2-}+4OH^-$	−0.180
236	$PbO_2+2H_2O+4e^-=Pb+4OH^-$	−0.16
237	$AgI+e^-=Ag+I^-$	−0.151
238	$GeO_2+4H^++4e^-=Ge+2H_2O$	−0.15
239	$Sn^{2+}+2e^-=Sn$	−0.140
240	$CO_2+2H^++2e^-=HCOOH(aq)$	−0.14
241	$CH_3COOH(aq)+2H^++2e^-=CH_3CHO(aq)+H_2O$	−0.13
242	$Pb^{2+}+2e^-=Pb$	−0.126
243	$CrO_4^{2-}+4H_2O+3e^-=Cr(OH)_3+5OH^-$	−0.12
244	$[Cu(NH_3)_2]^++e^-=Cu+2NH_3$	−0.11
245	$2Cu(OH)_2+2e^-=Cu_2O+H_2O+2OH$	−0.09
246	$WO_3+6H^+-6e^-=W+3H_2O$	−0.09
247	$O_2+H_2O+2e^-=HO_2^-+OH^-$	−0.076
248	$N_2O+H_2O+6H^++4e^-=2NH_3OH^+$	−0.05
249	$[Cu(NH_3)_4]^{2+}+2e^-=Cu+4NH_3(aq)$	−0.05
250	$Tl(OH)_3+2e^-=TlOH+2OH^-$	−0.05
251	$MnO_2+H_2O+2e^-=Mn(OH)_2+2OH^-$	−0.05
252	$Hg_2I_2+2e^-=2Hg+2I^-$	−0.0405
253	$HgI_4^{2+}+2e^-=Hg+4I^-$	−0.04
254	$Ti^{4+}+e^-=Ti^{3+}$	−0.04
255	$P+3H^++3e^-=PH_3$	−0.04
256	$RuO_2+2H_2O+4e^-=Ru+4OH^-$	−0.04
257	$Fe^{3+}+3e^-=Fe$	−0.036
258	$Ag_2S+2H^++2e^-=2Ag+H_2S$	−0.036
259	$TeO_3^{2-}+3H_2O+4e^-=Te+6OH^-$	−0.02
260	$AgCN+e^-=Ag+CN^-$	−0.017
261	$HCOOH(aq)+2H^++2e^-=HCHO(aq)+H_2O$	−0.01
262	$2De^++2e^-=De_2$	−0.0034
263	$H_2MoO_4(aq)+6H^++6e^-=Mo+4H_2O$	0.0
264	$CuI_2^-+e^-=Cu+2I^-$	0.0
265	$[Cu(NH_3)_4]^{2+}+e^-=[Cu(NH_3)_2]^++2NH_3(aq)$	0.0
266	$2H^++2e^-=H_2$	0.0000
267	$[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}+3e^-=Ag+2S_2O_3^{2-}$	0.01
268	$NO_2^-+H_2O+2e^-=NO_3^-+2OH^-$	0.01
269	$Os+9OH^-=HOsO_5^-+4H_2O+8e^-$	0.02
270	$[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}+e^-=[Fe(C_2O_4)_2]^{2-}+C_2O_4^{2-}$	0.02
271	$SeO_4^{2-}+H_2O+2e^-=SeO_3^{2-}+2OH^-$	0.03
272	$CuBr+e^-=Cu+Br^-$	0.033
273	$2Rh+6OH^-=Rh_2O_3+3H_2O+6e^-$	0.04
274	$UO_2^+=UO_2^{2+}+e^-$	0.05
275	$CuBr_2^-+e^-=Cu+2Br^-$	0.05
276	$CuCO_3+2e^-=Cu+CO_3^{2-}$	0.053
277	$PH_3(g)=P+3H^++3e^-$	0.06
278	$PbS+2H^++2e^-=Pb+H_2S$	0.07
279	$Pd(OH)_2+2e^-=Pd+2OH^-$	0.07
280	$AgBr+e^-=Ag+Br^-$	0.073
281	$AgCNS+e^-=Ag+CNS^-$	0.09
282	$HgO+H_2O+2e^-=Hg+2OH^-$	0.098
283	$Si+4H^++4e^-=SiH_4$	0.102
284	$Pd(OH)_2+2e^-=Pd+2OH^-$	0.1
285	$N_2H_4+4H_2O+2e^-=2NH_4OH+2OH^-$	0.1
286	$Ir_2O_3+3H_2O+6e^-=2Ir+6OH^-$	0.1
287	$[Co(NH_3)_6]^{3+}+e^-=[Co(NH_3)_6]^{2+}$	0.1
288	$2NO+2e^-=N_2O_2^{2-}$	0.1
289	$TiO^{2+}+2H^++e^-=H_2O+Ti^{3+}$	0.1
290	$Mn(OH)_3+e^-=Mn(OH)_2+OH^-$	0.1
291	$Hg_2O+H_2O+2e^-=2Hg+2OH^-$	0.123
292	$CuCl+e^-=Cu+Cl^-$	0.124
293	$C+4H^++4e^-=CH_4$	0.13
294	$Hg_2Br_2+2e^-=2Hg+2Br^-$	0.139
295	$S+2H^++2e^-=H_2S$	0.141
296	$Np^{4+}+e^-=Np^{3+}$	0.147
297	$Sn^{4+}+2e^-=Sn^{2+}$	0.15
298	$ReO_4^-+8H^++7e^-=Re+4H_2O$	0.15
299	$2NO_2^-+3H_2O+4e^-=N_2O+6OH^-$	0.15
300	$Sb_2O_3+6H^++6e^-=2Sb+3H_2O$	0.152
301	$BiCl_4^-+3e^-=Bi+4Cl^-$	0.16
302	$Pt(OH)_2+2e^-=Pt+2OH^-$	0.16
303	$BiOCl+2H^++3e^-=Bi+H_2O+Cl^-$	0.16
304	$Cu^{2+}+e^-=Cu^+$	0.167
305	$S_4O_6^{2-}+2e^-=2S_2O_3^{2-}$	0.17
306	$ClO_4^-+H_2O+2e^-=ClO_3^-+2OH^-$	0.17
307	$CuCl_2^-+e^-=Cu+2Cl^-$	0.19
308	$Ag_4[Fe(CN)_6]+4e^-=4Ag+[Fe(CN)_6]^{4-}$	0.194
309	$SO_4^{2-}+4H^++2e^-=H_2SO_3+H_2O$	0.20
310	$S_2O_6^{2-}+4H^++2e^-=2H_2SO_3$	0.20
311	$2SO_4^{2-}+4H^++2e^-=S_2O_6^{2-}+2H_2O$	0.20
312	$Co(OH)_3+e^-=Co(OH)_2+OH^-$	0.20
313	$HgBr_4^{2-}+2e^-=Hg+4Br$	0.21
314	$SbO^++2H^++3e^-=Sb+H_2O$	0.212
315	$AgCl+e^-=Ag+Cl^-$	0.222
316	$Hg_2(CNS)_2+2e^-=2Hg+2CNS^-$	0.22
317	$(CH_3)_2SO_2+2H^++2e^-=(CH_3)_2SO+H_2O$	0.23
318	$H_3AsO_3(aq)+3H^++3e^-=As+3H_2O$	0.24
319	$HCHO(aq)+2H^++2e^-=CH_3OH(aq)$	0.24
320	$Hg_2Cl_2+2e^-=2Hg+2Cl^-$(饱和的 KCl)	0.244
321	$HAsO_2(aq)+3H^++3e^-=As+2H_2O$	0.247
322	$PbO_2+H_2O+2e^-=PbO+2OH$	0.248
323	$Pb_3O_4+H_2O+2e^-=3PbO+2OH^-$	0.25
324	$ReO_2+4H^++4e^-=Re+2H_2O$	0.252
325	$IO_3^-+3H_2O+6e^-=I^-+6OH^-$	0.26

续表

编号	电极反应	$E^{\ominus}/V$
326	$PuO_2(OH)_2+e^-=PuO_2OH+OH^-$	0.26
327	$Hg_2Cl_2+2e^-=2Hg+2Cl^-(a_{Cl^-}=1)$	0.267
328	$Hg_2Cl_2+2e^-=2Hg+2Cl^-$(1.0mol·L^{-1}KCl)	0.283
329	$[Ag(SO_3)_2]^{3-}+e^-=Ag+2SO_3^{2-}$	0.30
330	$VO^{2+}+2H^++e^-=V^{3+}+H_2O$	0.314
331	$BiO^++2H^++3e^-=Bi+H_2O$	0.32
332	$Hg_2CO_3+2e^-=2Hg+CO_3^{2-}$	0.32
333	$UO_2^{2+}+2e^-=UO_2$	0.33
334	$(CN)_2+2H^++2e^-=2HCN$	0.33
335	$UO_2^{2+}+4H^++2e^-=U^{4+}+2H_2O$	0.334
336	$Hg_2Cl_2+2e^-=2Hg+2Cl^-$ (0.1mol·L^{-1}KCl)	0.336
337	$Ag_2O+H_2O+2e^-=2Ag+2OH^-$	0.344
338	$Cu^{2+}+2e^-=Cu$	0.345
339	$ClO_3^-+H_2O+2e^-=ClO_2^-+2OH^-$	0.35
340	$Fe(CN)_6^{3-}+e^-=Fe(CN)_6^{4-}$	0.36
341	$Hg_2(CH_3COO)_2+2e^-=2Hg+2CH_3COO^-$	0.36
342	$AgIO_3+e^-=Ag+IO_3^-$	0.37
343	$Ti^{3+}+e^-=Ti^{2+}$	0.37
344	$[Ag(NH_3)_2]^++e^-=Ag+2NH_3(aq)$	0.373
345	$HgCl_4^{2-}+2e^-=Hg+4Cl^-$	0.38
346	$Hg(IO_3)_2+2e^-=Hg+2IO_3^-$	0.40
347	$2H_2SO_3+2H^++4e^-=3H_2O+S_2O_3^{2-}$	0.40
348	$U^{6+}+2e^-=U^{4+}$	0.4
349	$TeO_4^{2-}+H_2O+2e^-=TeO_3^{2-}+2OH^-$	0.4
350	$O_2^-+H_2O+e^-=OH^-+HO_2^-$	0.4
351	$FeF_6^{3-}+e^-=Fe^{2+}+6F^-$	0.4
352	$O_2+2H_2O+4e^-=4OH^-$	0.401
353	$Hg_2C_2O_4+2e^-=2Hg+C_2O_4^{2-}$	0.417
354	$NH_2OH+2H_2O+2e^-=NH_4OH+2OH^-$	0.42
355	$H_2N_2O_2+6H^++4e^-=2NH_3OH^+$	0.44
356	$RhCl_6^{3-}+3e^-=Rh+6Cl^-$	0.44
357	$Ag_2CrO_4+2e^-=2Ag+CrO_4^{2-}$	0.446
358	$2BrO^-+2H_2O+2e^-=Br_2+4OH^-$	0.45
359	$H_2SO_3+4H^++4e^-=S+3H_2O$	0.45
360	$Ag_2C_2O_4+2e^-=2Ag+C_2O_4^{2-}$	0.47
361	$Ag_2CO_3+2e^-=2Ag+CO_3^{2-}$	0.47
362	$4H_2SO_3+4H^++6e^-=6H_2O+S_4O_6^{2-}$	0.48
363	$Sb_2O_5+2H^++2e^-=Sb_2O_4+H_2O$	0.48
364	$PdI_6^-+3e^-=PdI_4^{2-}+2I^-$ (在1mol·L^{-1}KI溶液中)	0.48
365	$Ag_2MoO_4+2e^-=2Ag+MoO_4^{2-}$	0.49
366	$NiO_2+2H_2O+2e^-=Ni(OH)_2+2OH^-$	0.49
367	$IO^-+H_2O+2e^-=I^-+2OH^-$	0.49
368	$AuI+e^-=Au+I^-$	0.50
369	$AuO_2^-+2H_2O+3e^-=Au+4OH^-$	0.5
370	$ReO_4^-+4H^++3e^-=ReO_2+2H_2O$	0.51
371	$ClO_4^-+4H_2O+8e^-=Cl^-+8OH^-$	0.51
372	$C_2H_4+2H^++2e^-=C_2H_6$	0.52

编号	电极反应	$E^{\ominus}/V$
373	$2ClO^-+2H_2O+2e^-=Cl_2+4OH^-$	0.52
374	$Cu^++e^-=Cu$	0.522
375	$TeO_2+4H^++4e^-=Te+2H_2O$	0.529
376	$Ag_2WO_4+2e^-=2Ag+WO_4^{2-}$	0.53
377	$I_2+2e^-=2I^-$	0.534
378	$I_3^-+2e^-=3I^-$	0.535
379	$BrO_3^-+2H_2O+4e^-=BrO^-+4OH^-$	0.54
380	$MnO_4^-+e^-=MnO_4^{2-}$	0.54
381	$Hg_2CrO_4+2e^-=2Hg+CrO_4^{2-}$	0.54
382	$AgBrO_3+e^-=Ag+BrO_3^-$	0.55
383	$H_3AsO_4+2H^++2e^-=H_3AsO_3+H_2O$	0.559
384	$TeOOH^++3H^++4e^-=2H_2O+Te$	0.559
385	$IO_3^-+2H_2O+4e^-=IO^-+4OH^-$	0.56
386	$Cu^{2+}+Cl^-+e^-=CuCl$	0.56
387	$AgNO_2+e^-=Ag+NO_2^-$	0.564
388	$Te^{4+}+4e^-=Te$	0.568
389	$MnO_4^-+2H_2O+3e^-=MnO_2+4OH^-$	0.57
390	$2AgO+H_2O+2e^-=Ag_2O+2OH^-$	0.57
391	$CH_3OH(aq)+2H^++2e^-=CH_4(g)+H_2O$	0.58
392	$MnO_4^{2-}+2H_2O+2e^-=MnO_2+4OH^-$	0.58
393	$PtBr_4^{2-}+2e^-=Pt+4Br^-$	0.58
394	$Sb_2O_5+6H^++4e^-=2SbO^++3H_2O$	0.581
395	$ClO_2^-+H_2O+2e^-=ClO^-+2OH^-$	0.59
396	$OsCl_6^{3-}+3e^-=Os+6Cl^-$	0.6
397	$PdBr_4^{2-}+2e^-=Pd+4Br^-$	0.6
398	$RuCl_5^{2-}+3e^-=Ru+5Cl^-$	0.60
399	$RuO_4^-+e^-=RuO_4^{2-}$	0.60
400	$2NO+2H^++2e^-=H_2N_2O_2$	0.60
401	$BrO_3^-+3H_2O+6e^-=Br^-+6OH^-$	0.61
402	$Hg_2SO_4+2e^-=2Hg+SO_4^{2-}$	0.615
403	$ClO_3^-+3H_2O+6e^-=Cl^-+6OH^-$	0.62
404	$HNO_2+5H^++4e^-=NH_3OH^++H_2O$	0.62
405	$UO_2^{2+}+4H^++2e^-=U^{4+}+2H_2O$	0.62
406	$PtBr_6^{2-}+2e^-=PtBr_4^{2-}+2Br^-$	0.63
407	$2HgCl_2+2e^-=Hg_2Cl_2(s)+2Cl^-$	0.63
408	$PdCl_4^{2-}+2e^-=Pd+4Cl^-$	0.64
409	$AgC_2H_3O_2+e^-=Ag+CH_3COO$	0.643
410	$Au(CNS)_4^-+2e^-=Au(CNS)_2^-+2CNS^-$	0.645
411	$Ag_2SO_4+2e^-=2Ag+SO_4^{2-}$	0.653
412	$Cu^{2+}+Br^-+e^-=CuBr$	0.657
413	$HN_3+11H^++8e^-=3NH_4^+$	0.66
414	$Au(CNS)_4^-+3e^-=Au+4CNS^-$	0.66
415	$ClO_2^-+H_2O+2e^-=ClO^-+2OH^-$	0.66
416	$AgBrO_3+e^-=Ag+BrO_3^-$	0.68
417	$Sb_2O_4+4H^++2e^-=2SbO^++2H_2O$	0.68
418	$3H_2SO_3+2e^-=S_3O_6^{2-}+3H_2O$	0.68
419	$O_2+2H^++2e^-=H_2O_2$	0.682
420	$Cu^{2+}+2I^-+e^-=CuI_2^-$	0.690
421	$Au(CNS)_2^-+e^-=Au+2CNS^-$	0.69

续表

编号	电 极 反 应	$E^\ominus$/V	编号	电 极 反 应	$E^\ominus$/V
422[4]	$C_6H_4O_2+2H^++2e^- = C_6H_6O_2$	0.699	471	$V(OH)_4^++2H^++e^- = VO^{2+}+3H_2O$	1.00
423	$H_3IO_6^{2-}+2e^- = IO_3^-+3OH^-$	0.70	472	$IrCl_6^{2-}+e^- = IrCl_6^{3-}$	1.017
424	$Te+2H^++2e^- = H_2Te$	0.70	473	$H_6TeO_6+2H^++2e^- = TeO_2+4H_2O$	1.02
425	$IrO_2+4H^++e^- = Ir^{3+}+2H_2O$	0.7	474	$2IBr$(溶液)$+2e^- = I_2+2Br^-$	1.02
426	$PtCl_6^{2-}+2e^- = PtCl_4^{2-}+2Cl^-$	0.72	475	$N_2O_4+4H^++4e^- = 2NO+2H_2O$	1.03
427	$IrCl_6^{3-}+3e^- = Ir+6Cl^-$	0.72	476	$VO_4^{3-}+6H^++e^- = VO^{2+}+3H_2O$	1.031
428	$PtCl_4^{2-}+2e^- = Pt+4Cl^-$	0.73	477	$PuO_2^{2+}+4H^++2e^- = Pu^{4+}+2H_2O$	1.04
429	$[Mo(CN)_6]^{3-}+e^- = [Mo(CN)_6]^{4-}$	0.73	478	$2ICl_3(s)+6e^- = I_2(s)+6Cl^-$	1.05
430	$H_2SeO_3+4H^++4e^- = Se+3H_2O$	0.740	479	$ICl_2^-+e^- = 2Cl^-+\frac{1}{2}I_2$	1.06
431	$2NH_2OH+2e^- = N_2H_4+2OH^-$	0.74	480	$Se_2Cl_2+2e^- = 2Se+2Cl^-$	1.06
432	$Ag_2O_3+H_2O+2e^- = 2AgO+2OH^-$	0.74	481	$Br_2(l)$[6]$+2e^- = 2Br^-$	1.0652
433	$H_3SbO_4+2H^++2e^- = H_3SbO_3+H_2O$	0.75	482	$N_2O_4+2H^++2e^- = 2HNO_2$	1.07
434	$NpO_2^++4H^++e^- = Np^{4+}+2H_2O$	0.75	483	$IO_3^-+6H^++6e^- = I^-+3H_2O$	1.085
435	$BrO^-+H_2O+2e^- = Br^-+2OH^-$	0.76	484	$HVO_3+3H^++e^- = VO^{2+}+2H_2O$	1.1
436	$(CNS)_2+2e^- = 2CNS^-$	0.77	485	$Cu^{2+}+2CN^-+e^- = Cu(CN)_2^-$	1.12
437	$Fe^{3+}+e^- = Fe^{2+}$	0.771	486	$AuCl_2^-+e^- = Au+2Cl^-$	1.13
438	$Hg_2^{2+}+2e^- = 2Hg$	0.789	487	$PuO_2^++4H^++e^- = Pu^{4+}+2H_2O$	1.15
439	$RuO_2+4H^++4e^- = Ru+2H_2O$	0.79	488	$SeO_4^{2-}+4H^++2e^- = H_2SeO_3+H_2O$	1.15
440	$Ag^++e^- = Ag$	0.7991	489	$NpO_2^{2+}+e^- = NpO_2^+$	1.15
441	$2NO_3^-+4H^++2e^- = N_2O_4+2H_2O$	0.80	490	$ClO_2+e^- = ClO_2^-$	1.16
442	$Pd(OH)_4+2e^- = Pd(OH)_2+2OH^-$	0.8	491	$CCl_4+4H^++4e^- = 4Cl^-+C+4H^+$	1.18
443	$Rh^{3+}+3e^- = Rh$	~0.8	492	$ClO_4^-+2H^++2e^- = ClO_3^-+H_2O$	1.19
444	$AuBr_4^-+2e^- = AuBr_2^-+2Br^-$	0.82	493	$2ICl$(溶液)$+2e^- = I_2(s)+2Cl^-$	1.19
445	$OsO_4+8H^++8e^- = Os+4H_2O$	0.85	494	$IO_3^-+6H^++5e^- = \frac{1}{2}I_2+3H_2O$	1.195
446	$2HNO_2+4H^++4e^- = H_2N_2O_2+2H_2O$	0.86	495	$BrCl+2e^- = Br^-+Cl^-$	1.20
447	$Cu^{2+}+I^-+e^- = CuI$	0.86	496	$Pt^{2+}+2e^- = Pt$	≈1.2
448	$HNO_2+7H^++6e^- = NH_4^++2H_2O$	0.86	497	$PdO_3(s)+H_2O+2e^- = PdO_2(s)+2OH^-$	1.2
449	$AuBr_4^-+3e^- = Au+4Br^-$	0.87	498	$ClO_3^-+3H^++2e^- = HClO_2+H_2O$	1.21
450	$2IBr_2^-+2e^- = I_2+4Br^-$	0.87	499	$O_2+4H^++4e^- = 2H_2O$	1.229
451	$HO_2^-+H_2O+2e^- = 3OH^-$	0.88	500	$IO_3^-+6H^++2Cl^-+4e^- = ICl_2^-+3H_2O$	1.23
452	$N_2O_4+2e^- = 2NO_2^-$	0.88	501	$S_2Cl_2+2e^- = 2S+2Cl^-$	1.23
453	$ClO^-+H_2O+2e^- = Cl^-+2OH^-$	0.89	502	$MnO_2+4H^++2e^- = Mn^{2+}+2H_2O$	1.23
454	$CoO_2+H_2O+2e^- = CoO+2OH^-$	0.9	503	$O_3+H_2O+2e^- = O_2+2OH^-$	1.24
455	$FeO_4^{2-}+2H_2O+3e^- = FeO_2^-+4OH^-$	0.9	504	$Tl^{3+}+2e^- = Tl^+$	1.25
456	$2Hg^{2+}+2e^- = Hg_2^{2+}$	0.920	505	$AmO_2^++4H^++e^- = Am^{4+}+2H_2O$	1.26
457	$PuO_2^{2+}+e^- = PuO_2^+$	0.93	506	$N_2H_4^++3H^++2e^- = 2NH_4^+$	1.275
458	$NO_3^-+3H^++2e^- = HNO_2+H_2O$	0.94	507	$ClO_2+H^++e^- = HClO_2$	1.275
459	$NO_3^-+4H^++3e^- = NO+2H_2O$	0.96	508	$PdCl_6^{2-}+2e^- = PdCl_4^{2-}+2Cl^-$	1.288
460	$AuCl_4^-+2e^- = AuCl_2^-+2Cl^-$	0.96	509	$2HNO_2+4H^++4e^- = N_2O+3H_2O$	1.29
461	$AuBr_2^-+e^- = Au+2Br^-$	0.96	510	$Au^{3+}+2e^- = Au^+$	≈1.29
462	$Pu^{4+}+e^- = Pu^{3+}$	0.97	511	$HBrO+H^++2e^- = Br^-+H_2O$	1.33
463	$Pt(OH)_2+2H^++2e^- = Pt+2H_2O$	0.98	512	$Cr_2O_7^{2-}+14H^++6e^- = 2Cr^{3+}+7H_2O$	1.33
464	$Pd^{2+}+2e^- = Pd$	0.987	513	$ClO_4^-+8H^++7e^- = \frac{1}{2}Cl_2+4H_2O$	1.34
465	$HIO+H^++2e^- = I^-+H_2O$	0.99	514	$NH_3OH^++2H^++2e^- = NH_4^++H_2O$	1.35
466	$IrBr_6^{3-}+e^- = IrBr_6^{4-}$	0.99	515	$Cl_2+2e^- = 2Cl^-$	1.3595
467	$ICl(s)$[5]$+2e^- = ICl$(溶液)$+2Cl^-$	0.99	516	$Tl^{3+}+Cl^-+2e^- = TlCl$	1.36
468	$HNO_2+H^++e^- = NO+H_2O$	1.00	517	$IO_4^-+8H^++8e^- = I^-+4H_2O$	1.4
469	$OsO_4+6Cl^-+8H^++4e^- = OsCl_6^{2-}+4H_2O$	1.0	518	$RhO^{2+}+2H^++e^- = Rh^{3+}+H_2O$	1.4
470	$AuCl_4^-+3e^- = Au+4Cl^-$	1.00	519	$2NH_3OH^++H^++2e^- = N_2H_5^++2H_2O$	1.42

续表

编号	电极反应	$E^\ominus$/V	编号	电极反应	$E^\ominus$/V
520	$BrO_3^- + 6H^+ + 6e^- = Br^- + 3H_2O$	1.44	542	$HClO_2 + 2H^+ + 2e^- = HClO + H_2O$	1.64
521	$Au(OH)_3 + 3H^+ + 3e^- = Au + 3H_2O$	1.45	543	$NiO_2 + 4H^+ + 2e^- = Ni^{2+} + 2H_2O$	1.68
522	$ClO_3^- + 6H^+ + 6e^- = Cl^- + 3H_2O$	1.45	544	$PbO_2 + SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- = PbSO_4 + 2H_2O$	1.685
523	$HIO + H^+ + e^- = \frac{1}{2}I_2 + H_2O$	1.45	545	$AmO^{2+} + 4H^+ + 3e^- = Am^{3+} + 2H_2O$	1.69
524	$PbO_2 + 4H^+ + 2e^- = Pb^{2+} + 2H_2O$	1.455	546	$Pb^{4+} + 2e^- = Pb^{2+}$	1.69
525	$ClO_3^- + 6H^+ + 5e^- = \frac{1}{2}Cl_2 + 3H_2O$	1.47	547	$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- = MnO_2 + 2H_2O$	1.695
526	$HClO + H^+ + 2e^- = Cl^- + H_2O$	1.49	548	$AmO_2^+ + 4H^+ + 2e^- = Am^{3+} + 2H_2O$	1.725
527	$Au^{3+} - 3e^- = Au$	1.50	549	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- = 2H_2O$	1.77
528	$CeO_2 + 4H^+ + e^- = Ce^{3+} + 2H_2O$	1.4	550	$Co^{3+} + e^- = Co^{2+}$	1.82
529	$HO_2 + H^+ + e^- = H_2O_2$	1.5	551	$FeO_4^{2-} + 8H^+ + 3e^- = Fe^{3+} + 4H_2O$	1.9
530	$Mn^{3+} + e^- = Mn^{2+}$	1.51	552	$NH_3 + 3H^+ + 2e^- = NH_4^+ + H_2$	1.96
531	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- = Mn^{2+} + 4H_2O$	1.51	553	$Ag^{2+} + e^- = Ag^+$	1.98
532	$BrO_3^- + 6H^+ + 5e^- = \frac{1}{2}Br_2 + 3H_2O$	1.52	554	$OH + e^- = OH^-$	2.0
533	$HClO_2 + 3H^+ + 4e^- = Cl^- + 2H_2O$	1.56	555	$S_2O_8^{2-} + 2e = 2SO_4^{2-}$	2.01
534	$HBrO + H^+ + e^- = \frac{1}{2}Br_2 + H_2O$	1.59	556	$O_3 + 2H^+ + 2e^- = O_2 + H_2O$	2.07
535	$2NO + 2H^+ + 2e^- = N_2O + H_2O$	1.59	557	$F_2O + 2H^+ + 4e^- = H_2O + 2F^-$	2.1
536	Bi_2O_4(Bi 盐)$+4H^+ + 2e^- = 2BiO^+ + 2H_2O$	1.59	558	$Am^{4+} + e^- = Am^{3+}$	2.18
537	$H_5IO_6 + H^+ + 2e^- = IO_3^- + 3H_2O$	1.6	559	$O(g) + 2H^+ + 2e^- = H_2O$	2.42
538	$Bk^{4+} + e^- = Bk^{3+}$	1.6	560	$F_2 + 2e^- = 2F^-$	2.65
539	$Ce^{4+} + e^- = Ce^{3+}$(在 $1mol \cdot L^{-1}$ $HClO_4$ 中)	1.61	561	$OH + H^+ + e^- = H_2O$	2.8
540	$2HClO + 2H^+ + 2e^- = Cl_2(g) + 2H_2O$	1.63	562	$H_2N_2O_2 + 2H^+ + 2e^- = N_2 + 2H_2O$	2.85
541	$AmO_2^{2-} + e^- = AmO_2^-$	1.64	563	$F_2 + 2H^+ + 2e^- = 2HF(aq)$	3.06

① g 为气态，以下同。

② aq 为水溶液，以下同。

③ γ，α 为物相，以下同。

④ 醌氢醌。

⑤ s 为固态，以下同。

⑥ l 为液态。

2．式量电位

在含有某个浓度的电解质（支持电解质）溶液中，由一个参比电极和一个指示电极组成电池，当能斯特方程式中 lg 项的浓度（活度）比率等于 1 时，这个电池的电位称为式量电位。该电解质（支持电解质）的浓度远比氧化还原对中氧化态或还原态的浓度要浓，这足以使液接电位和活度不随氧化态或还原态的浓度而变化。这个电解质（支持电解质）的成分，如氢离子、氢氧根、氯离子，它们的浓度是固定的，并规定不在 lg 项中表示出来：

$$E_{电池} = E^{0'} + \frac{0.05916}{n}\lg\frac{[氧化态]}{[还原态]} \quad (25℃)$$ [1]

在 lg 项中既无氢离子也无氯离子，因为每个离子的浓度是固定的及它的影响已归并到 $E^{0'}$ 值中。

表 6-2 列出了某些氧化还原对的标准电极电位和式量电位，以元素或化合物的英文字母顺序排列的。电位单位为伏特（V），以标准氢电极为参比电极 。表中溶液组成一栏未标明溶液组成的为标准电极电位，其他为式量电位。表 6-3 列出了部分有机化合物的标准电极电位。

[1] $\lg\frac{[氧化态]}{[还原态]}$ 中的［氧化态］与［还原态］是指在以 $mol \cdot L^{-1}$ 为单位时的浓度数值。

表 6-2 式量电位和标准电极电位[2]

半 反 应①	标准电位(或式量电位)/V	溶 液 组 成②
Ac		
$Ac^{3+}+3e^{-}=Ac$	−2.4	
Ag		
$AgO^{+}+2H^{+}+e^{-}=Ag^{2+}+H_2O$	(约+2.1)	4mol・$L^{-1}HNO_3$
$Ag_2O_3+2H^{+}+2e^{-}=2AgO+H_2O$	+1.71	
$Ag_2O_3+H_2O+2e^{-}=2AgO+2OH^{-}$	(+0.74)	1mol・$L^{-1}NaOH$
$Ag_2O_3+6H^{+}+4e^{-}=2Ag^{+}+3H_2O$	+1.76	
$Ag^{2+}+e^{-}=Ag^{+}$	(+1.93)	3mol・$L^{-1}HNO_3$
	(+2.00)	4mol・$L^{-1}HClO_4$
$AgO+H^{+}+e^{-}=\frac{1}{2}Ag_2O+\frac{1}{2}H_2O$	+1.41	
$Ag_2O+2H^{+}+2e^{-}=2Ag+H_2O$	+1.17	
$Ag^{+}+e^{-}=Ag$	+0.7999	
$Ag_2SO_4+2e^{-}=2Ag+SO_4^{2-}$	+0.653	
$Ag_2C_2O_4+2e^{-}=2Ag+C_2O_4^{2-}$	+0.47	
$Ag_2CrO_4+2e^{-}=2Ag+CrO_4^{2-}$	+0.447	
$Ag_2O+H_2O+2e^{-}=2Ag+2OH^{-}$	+0.34	
$Ag(NH_3)_2^{+}+e^{-}=Ag+2NH_3$	+0.373	
$AgCl+e^{-}=Ag+Cl^{-}$	+0.2223	
$AgBr+e^{-}=Ag+Br^{-}$	+0.071	
$AgCN+e^{-}=Ag+CN^{-}$	−0.017	
$AgI+e^{-}=Ag+I^{-}$	−0.152	
$AgSCN+e^{-}=Ag+SCN^{-}$	+0.09	
$Ag(CN)_2^{-}+e^{-}=Ag+2CN^{-}$	−0.31	
$Ag_2S+2e^{-}=2Ag+S^{2-}$	−0.71	
$AgN_3+e^{-}=Ag+N_3^{-}$	+0.29	
Al		
$Al^{3+}+3e^{-}=Al$	−1.66	
$AlF_6^{3-}+3e^{-}=Al+6F^{-}$	−2.07	
$H_2AlO_3^{-}+H_2O+3e^{-}=Al+4OH^{-}$	−2.35	
Am		
$AmO_2^{2+}+4H^{+}+3e^{-}=Am^{3+}+2H_2O$	+1.725	
$AmO_2^{+}+4H^{+}+2e^{-}=Am^{3+}+2H_2O$	+1.83	
$AmO_2^{2+}+e^{-}=AmO_2^{+}$	(+1.64)	1mol・$L^{-1}HClO_4$
$AmO_2^{+}+4H^{+}+e^{-}=Am^{4+}+2H_2O$	+1.26	
$Am^{4+}+e^{-}=Am^{3+}$	+2.18	
$Am(OH)_4+e^{-}=Am(OH)_3+OH^{-}$	(+0.5)	1mol・$L^{-1}NaOH$
$Am^{3+}+3e^{-}=Am$	−2.38	
As		
$H_3AsO_4+2H^{+}+2e^{-}=HAsO_2+2H_2O$	+0.559	
	(+0.577)	1mol・$L^{-1}HCl$(或 $HClO_4$)
$AsO_4^{3-}+2H_2O+2e^{-}=AsO_2^{-}+4OH^{-}$	−0.67	
$HAsO_2+3H^{+}+3e^{-}=As+2H_2O$	+0.248	
$AsO_2^{-}+2H_2O+3e^{-}=As+4OH^{-}$	(−0.66)	1mol・$L^{-1}KOH$
$As_2O_3+6H^{+}+6e^{-}=2As+3H_2O$	(+0.23)	(0.2～1)mol・$L^{-1}HClO_4$
$As+3H^{+}+3e^{-}=AsH_3$	−0.61	
$As+3H_2O+3e^{-}=AsH_3+3OH^{-}$	−1.21	
At		
$H_5AtO_6+H^{+}+2e^{-}=AtO_3^{-}+3H_2O$	<+1.6	
$HAtO_3+4H^{+}+4e^{-}=HAtO+2H_2O$	约+1.4	

续表

半　反　应[①]	标准电位（或式量电位）/V	溶　液　组　成[②]
$HAtO+H^{+}+e^{-}=\frac{1}{2}At_2+H_2O$	约+0.7	
$At_2+2e^{-}=2At^{-}$	+0.30	
Au		
$Au(Ⅲ)+2e^{-}=Au(Ⅰ)$	约+1.41	
$Au(Ⅲ)+3e^{-}=Au$	+1.50	
$Au_2O_3+6H^{+}+6e^{-}=2Au+3H_2O$	(+1.36)	$2mol\cdot L^{-1}H_2SO_4+2mol\cdot L^{-1}Na_2SO_4$
$AuCl_4^{-}+2e^{-}=AuCl_2^{-}+2Cl^{-}$	(+0.92)	$1mol\cdot L^{-1}HCl$
$AuBr_4^{-}+2e^{-}=AuBr_2^{-}+2Br^{-}$	(+0.80)	$1mol\cdot L^{-1}HBr$
$Au(SCN)_4^{-}+3e^{-}=Au+4SCN^{-}$	+0.66	
$Au(SCN)_4^{-}+2e^{-}=Au(SCN)_2^{-}+2SCN^{-}$	+0.64	
$Au(OH)_3-3H^{+}+3e^{-}=Au+3H_2O$	+1.45	
$AuCl_4^{-}+3e^{-}=Au+4Cl^{-}$	+1.00	
$AuBr_4^{-}+3e^{-}=Au-4Br^{-}$	+0.85	
$Au(CN)_2^{-}+e^{-}=Au+2CN^{-}$	−0.60	
$AuCl_2^{-}+e^{-}=Au+2Cl^{-}$	(+1.15)	$1mol\cdot L^{-1}Cl^{-}$
$AuBr_2^{-}+e^{-}=Au+2Br^{-}$	+0.93	
$Au(SCN)_2^{-}+e^{-}=Au+2SCN^{-}$	+0.69	
B		
$H_3BO_3+3H^{+}+3e^{-}=B+3H_2O$	−0.87	
$BF_3^{-}+3e^{-}=B+4F^{-}$	−1.04	
$H_2BO_3^{-}+H_2O+3e^{-}=B+4OH^{-}$	(−1.79)	$1mol\cdot L^{-1}NaOH$
Ba		
$Ba^{2+}+2e^{-}=Ba$	−2.91	
Be		
$Be^{2+}+2e^{-}=Be$	−1.85	
$Be_2O_3^{2-}+3H_2O+4e^{-}=2Be+6OH^{-}$	−2.62	
Bi		
Bi_2O_4(Bi 盐)$+4H^{+}+2e^{-}=2BiO^{+}+2H_2O$	+1.59	
$2BiO_2+H_2O+2e^{-}=Bi_2O_3+2OH^{-}$	(+0.55)	$1mol\cdot L^{-1}NaOH$
$BiOH^{2+}+H^{+}+3e^{-}=Bi+H_2O$	+0.30	
$BiO^{+}+2H^{+}+3e^{-}=Bi+H_2O$	+0.32	
$Bi^{3+}+3e^{-}=Bi$	+0.293	
$BiCl_4^{-}+3e^{-}=Bi+4Cl^{-}$	+0.16	
$BiOCl+2H^{+}+3e^{-}=Bi+H_2O+Cl^{-}$	+0.16	
$Bi_2O_3+6H^{+}+6e^{-}=2Bi+3H_2O$	−0.46	
$Bi+3H^{+}+3e^{-}=BiH_3$	约−0.8	
Bk		
$Bk(Ⅳ)+e^{-}=Bk(Ⅲ)$	(+1.6)	$1mol\cdot L^{-1}HClO_4$
$Bk^{3+}+3e^{-}=Bk$	−2.4	
Br		
$BrO_3^{-}+6H^{+}+6e^{-}=Br^{-}+3H_2O$	+1.44	
$BrO_3^{-}+6H^{+}+5e^{-}=\frac{1}{2}Br_2+3H_2O$	+1.5	
$HBrO+H^{+}+e^{-}=\frac{1}{2}Br_2+H_2O$	+1.6	
$BrCl+2e^{-}=Br^{-}+Cl^{-}$	+1.35	
	(+1.16)	$6mol\cdot L^{-1}HCl$
$BrO^{-}+H_2O+2e^{-}=Br^{-}+2OH^{-}$	+0.76	
$Br_3^{-}+2e^{-}=3Br^{-}$	+1.05	
$Br_2(aq)+2e^{-}=2Br^{-}$	+1.08	
Br_2(液态)$+2e^{-}=2Br^{-}$	+1.0652	

续表

半　反　应①	标准电位（或式量电位）/V	溶　液　组　成②
C		
$\frac{1}{2}C_2N_2+H^++e^- \rightleftharpoons HCN$	+0.37	
$HCNO+H^++e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}C_2N_2+H_2O$	+0.33	
$CO_2+2H^++2e^- \rightleftharpoons CO+H_2O$	−0.12	
$CO_2+2H^++2e^- \rightleftharpoons HCOOH$	−0.20	
$2CO_2+2H^++2e^- \rightleftharpoons H_2C_2O_4$	−0.49	
$HCHO+2H_2O+2e^- \rightleftharpoons CH_3OH+2OH^-$	−0.59	
$CNO^-+H_2O+2e^- \rightleftharpoons CN^-+2OH^-$	−0.97	
Ca		
$Ca^{2+}+2e^- \rightleftharpoons Ca$	−2.87	
Cd		
$Cd^{2+}+2e^- \rightleftharpoons Cd$	−0.403	
$Cd^{2+}+(Hg)+2e^- \rightleftharpoons Cd(Hg)$	−0.352	
$Cd(NH_3)_4^{2+}+2e^- \rightleftharpoons Cd+4NH_3$	−0.597	
$Cd(CN)_4^{2-}+2e^- \rightleftharpoons Cd+4CN^-$	−1.09	
Ce		
$Ce(IV)+e^- \rightleftharpoons Ce(III)$	(+1.70)	$1mol\cdot L^{-1}HClO_4$
	(+1.60)	$1mol\cdot L^{-1}HNO_3$
	(+1.45)	$0.5mol\cdot L^{-1}H_2SO_4$
	(+1.28)	$1mol\cdot L^{-1}HCl$
	(+0.06)	$2.5mol\cdot L^{-1}K_2CO_3$
$Ce^{3+}+3e^- \rightleftharpoons Ce$	−2.33	
$Ce(OH)^{3+}+H^++e^- \rightleftharpoons Ce^{3+}+H_2O$	(+1.70)	$1mol\cdot L^{-1}HClO_4$
Cf		
$Cf^{3+}+3e^- \rightleftharpoons Cf$	−2.1	
Cl		
$ClO_4^-+2H^++2e^- \rightleftharpoons ClO_3^-+H_2O$	+1.19	
$ClO_4^-+8H^++7e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}Cl_2+4H_2O$	+1.34	
$ClO_3^-+6H^++5e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}Cl_2+3H_2O$	+1.47	
$ClO_3^-+6H^++6e^- \rightleftharpoons Cl^-+3H_2O$	+1.45	
$ClO_3^-+2H^++e^- \rightleftharpoons ClO_2+H_2O$	+1.15	
$HClO_2+2H^++2e^- \rightleftharpoons HClO+H_2O$	+1.64	
$HClO+H^++2e^- \rightleftharpoons Cl^-+H_2O$	+1.49	
$HClO+H^++e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}Cl_2+H_2O$	+1.63	
$ClO^-+H_2O+e^- \rightleftharpoons Cl+2OH^-$	+0.89	
$ClO_2(g)+e^- \rightleftharpoons ClO_2^-$	+0.95	
$ClO_2(g)+H^++e^- \rightleftharpoons HClO_2$	+1.27	
$Cl_2+2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-$	+1.3595	
Cm		
$Cm(IV)+e^- \rightleftharpoons Cm(III)$	(约+3.2)	$1mol\cdot L^{-1}HClO_4$
$Cm^{3+}+3e^- \rightleftharpoons Cm$	−2.70	
Co		
$Co(III)+e^- \rightleftharpoons Co(II)$	(+1.95)	$4mol\cdot L^{-1}HClO_4$
	(+1.80)	$1mol\cdot L^{-1}HNO_3$ 或 $1mol\cdot L^{-1}H_2SO_4$
$Co(OH)_3+e^- \rightleftharpoons Co(OH)_2+OH^-$	+0.17	
$CoO_2^-+2H_2O+e^- \rightleftharpoons Co(OH)_2+2OH^-$	(−0.22)	$0.01mol\cdot L^{-1}KOH$
$Co(NH_3)_4^{3+}+e^- \rightleftharpoons Co(NH_3)_4^{2+}$	+0.1	
$Co(NH_3)_5^{3+}+e^- \rightleftharpoons Co(NH_3)_5^{2+}$	(+0.37)	$1mol\cdot L^{-1}NH_4NO_3$
$Co(en)_3^{3+}+e^- \rightleftharpoons Co(en)_3^{2+}$	(−0.2)	$0.1mol\cdot L^{-1}en+0.1mol\cdot L^{-1}KNO_3$

续表

半反应①	标准电位(或式量电位)/V	溶液组成②
$Co(CN)_6^{3-}+e^- = Co(CN)_5^{3-}+CN^-$	<−0.8	0.8mol·L^{-1}KOH
$Co^{2+}+2e^- = Co$	−0.277	
$Co(NH_3)_6^{2+}+2e^- = Co+6NH_3$	−0.422	
$[Co(CO)_4]_2+2e^- = 2Co(CO)_4^-$	−0.40	
Cr		
$Cr_2O_7^{2-}+14H^++6e^- = 2Cr^{3+}+7H_2O$	+1.33	
	(+1.15)	4mol·$L^{-1}H_2SO_4$
	(+0.92)	0.1mol·$L^{-1}H_2SO_4$
	(+1.03)	1mol·$L^{-1}HClO_4$
	(+0.93)	0.1mol·L^{-1}HCl
	(+1.00)	1mol·L^{-1}HCl
	(+1.08)	3mol·L^{-1}HCl
	(+0.84)	0.1mol·$L^{-1}HClO_4$
$HCrO_4^-+7H^++3e^- = Cr^{3+}+4H_2O$	+1.20	
	(+0.84)	0.1mol·$L^{-1}HClO_4$
	(+1.08)	3mol·L^{-1}HCl
	(+0.93)	0.1mol·L^{-1}HCl
$CrO_4^{2-}+2H_2O+3e^- = CrO_2^-+4OH^-$	(−0.12)	1mol·L^{-1}NaOH
$Cr^{3+}+e^- = Cr^{2+}$	(−0.41)	0.0015mol·$L^{-1}H_2SO_4$
	(−0.38)	1mol·L^{-1}HCl
	(−0.51)	1mol·L^{-1}HF
	(−0.26)	饱和 $CaCl_2$
$Cr(CN)_6^{3-}+e^- = Cr(CN)_6^{4-}$	(−1.14)	1mol·L^{-1}KCN
$Cr^{3+}+3e^- = Cr$	−0.74	
$Cr^{2+}+2e^- = Cr$	−0.86	
Cs		
$Cs^++e^- = Cs$	−2.92	
$Cs^++(Hg)+e^- = Cs(Hg)$	−1.78	
Cu		
$Cu_2O_3+2H^++2e^- = 2CuO+H_2O$	约+1.6	
$Cu_2O_3+H_2O+2e^- = 2CuO+2OH^-$	(+0.74)	pH14
$Cu^{2+}+2e^- = Cu$	+0.34	
$Cu^{2+}+e^- = Cu^+$	+0.17	
	(+0.3)	0.1mol·L^{-1}吡啶-吡啶盐
$2CuO+2H^++2e^- = Cu_2O+H_2O$	+0.64	
$Cu^{2+}+2Br^-+e^- = CuBr_2^-$	(+0.52)	(0.7~1)mol·L^{-1}KBr
$Cu^{2+}+I^-+e^- = CuI$	+0.86	
$Cu^{2+}+2CN^-+e^- = Cu(CN)_2^-$	约+1.12	
$Cu(CN)_3^{2-}+e^- = Cu+3CN^-$	(−1.0)	7mol·L^{-1}KCN
$Cu(NH_3)_4^{2+}+e^- = Cu(NH_3)_2^++2NH_3$	(−0.01)	1mol·$L^{-1}NH_3$+1mol·$L^{-1}NH_4^+$
$Cu(en)_2^{2+}+e^- = Cu(en)^++en$	−0.35	
$CuCl_3^{2-}+e^- = Cu+3Cl^-$	(+0.178)	1mol·L^{-1}HCl
$Cu(NH_3)_2^++e^- = Cu+2NH_3$	(−0.12)	1mol·$L^{-1}NH_3$+1mol·$L^{-1}NH_4^+$
$Cu(C_2O_4)_2^{2-}+2e^- = Cu+2C_2O_4^{2-}$	(+0.06)	1mol·$L^{-1}K_2C_2O_4$
$Cu(EDTA)^{2-}+2e^- = Cu+EDTA^{4-}$	(+0.13)	0.1mol·L^{-1}EDTA,pH=4~5
$CuN_3+e^- = Cu+N_3^-$	+0.03	
$Cu^++e^- = Cu$	+0.52	
$Cu_2O+2H^++2e^- = 2Cu+H_2O$	−0.36	

续表

半　　反　　应[①]	标准电位（或式量电位）/V	溶　液　组　成[②]
Dy		
$Dy^{3+}+3e^{-}$ ══ Dy	−2.35	
Er		
$Er^{3+}+3e^{-}$ ══ Er	−2.29	
Es		
$Es^{3+}+3e^{-}$ ══ Es	−2.0	
Eu		
$Eu^{3+}+e^{-}$ ══ Eu^{2+}	−0.35	
	(−0.43)	0.1mol·L^{-1}HCOOH
Eu(EDTA)(Ⅲ)+e ══ Eu(EDTA)(Ⅱ)	(−0.92)	0.1mol·L^{-1}EDTA，pH=6～8
$Eu^{3+}+3e^{-}$ ══ Eu	−2.40	
F		
$F_2+2H^{+}+2e^{-}$ ══ $2HF$	+3.06	
F_2+2e^{-} ══ $2F^{-}$	+2.87	
$OF_2+2H^{+}+4e^{-}$ ══ H_2O+2F^{-}	+2.1	
Fe		
$FeO_4^{2-}+8H^{+}+3e^{-}$ ══ $Fe^{3+}+4H_2O$	+2.2	
$FeO_4^{2-}+2H_2O+3e^{-}$ ══ $FeO_2^{-}+4OH^{-}$	(+0.55)	10mol·L^{-1}NaOH
Fe(Ⅲ)$+e^{-}$ ══ Fe(Ⅱ)	+0.771	
	(+0.75)	1mol·$L^{-1}$$HClO_4$
	(+0.74)	0.2mol·$L^{-1}$$HNO_3$
	(+0.67)	0.5mol·$L^{-1}$$H_2SO_4$
	(+0.68)	1mol·$L^{-1}$$H_2SO_4$
	(+0.71)	0.5mol·L^{-1}HCl
	(+0.70)	1mol·L^{-1}HCl
	(+0.64)	5mol·L^{-1}HCl
	(+0.53)	10mol·L^{-1}HCl
	(+0.44)	0.3mol·$L^{-1}$$H_3PO_4$
	(−0.68)	10mol·L^{-1}NaOH
	(+0.07)	0.5mol·L^{-1}酒石酸钠（pH=5～6）
$Fe(CN)_6^{3-}+e^{-}$ ══ $Fe(CN)_6^{4-}$	+0.55	
	(+0.72)	1mol·$L^{-1}$$HClO_4$
	(+0.71)	1mol·L^{-1}HCl
$Fe(EDTA)^{-}+e^{-}$ ══ $Fe(EDTA)^{2-}$	(+0.12)	0.1mol·L^{-1}EDTA，pH=4～6
$Fe(OH)_3+3H^{+}+e^{-}$ ══ $Fe^{2+}+3H_2O$	+0.93	
$Fe(OH)_4^{-}+e^{-}$ ══ $Fe(OH)_4^{2-}$	(−0.73)	4mol·L^{-1}KOH
$Fe_3O_4+8H^{+}+2e^{-}$ ══ $3Fe^{2+}+4H_2O$	+1.23	
$Fe^{2+}+2e^{-}$ ══ Fe	−0.441	
$[Fe(CO)_4]_3+6e^{-}$ ══ $3Fe(CO)_4^{2-}$	−0.70	
Fm		
$Fm^{3+}+3e^{-}$ ══ Fm	−2.1	
Fr		
$Fr^{+}+e^{-}$ ══ Fr	约−2.9	
Ga		
$Ga^{3+}+3e^{-}$ ══ Ga	−0.56	
$Ga(OH)_4^{-}+3e^{-}$ ══ $Ga+4OH^{-}$	−1.3	
Gd		
$Gd^{3+}+3e^{-}$ ══ Gd	−2.40	
Ge		
$GeO_2(s,hex)+2H^{+}+2e^{-}$ ══ $GeO+H_2O$	−0.118	

续表

半　反　应[①]	标准电位(或式量电位)/V	溶　液　组　成[②]
$H_2GeO_3+4H^++4e^-=Ge+3H_2O$	+0.01	
$GeO_2(s,tetr)+4H^++2e^-=Ge^{2+}+2H_2O$	−0.34	
$GeO_2(s,hex)+4H^++2e^-=Ge^{2+}+2H_2O$	−0.25	
$Ge^{4+}+2e^-=Ge^{2+}$	0.0	
$HGeO_3^-+2H_2O+4e^-=Ge+5OH^-$	−1.0	
$Ge^{2+}+2e^-=Ge$	+0.23	
$GeO+2H^++2e^-=Ge+H_2O$	约−0.2	
$GeI_2+2e^-=Ge+2I^-$	约0.0	
$Ge+4H^++4e^-=GeH_4$	约−0.3	
H		
$2H^++2e^-=H_2$	0.000	
	(+0.005)	$1mol\cdot L^{-1}HCl$(或$HClO_4$)
$2D^++2e^-=D_2$	+0.029	
$2H_2O+2e^-=H_2+2OH^-$	−0.828	
$\frac{1}{2}H_2+e^-=H^-$	−2.25	
Hf		
Hf(Ⅳ)$+4e^-=Hf$	−1.70	
$HfO_2+4H^++4e^-=Hf+2H_2O$	−1.57	
Hg		
$2Hg^{2+}+2e^-=Hg_2^{2+}$	+0.907	
$2HgCl_2+2e^-=Hg_2Cl_2+2Cl^-$	+0.63	
$Hg^{2+}+2e^-=Hg$	+0.854	
$HgO+2H^++2e^-=Hg+H_2O$	+0.926	
$HgO+H_2O+2e^-=Hg+2OH^-$	+0.098	
$Hg(CN)_4^{2-}+2e^-=Hg+4CN^-$	−0.37	
$HgCl_4^{2-}+2e^-=Hg+4Cl^-$	+0.48	
$Hg_2^{2+}+2e^-=2Hg$	+0.792	
	(+0.776)	$1mol\cdot L^{-1}HClO_4$
$Hg_2Cl_2+2e^-=2Hg+4Cl^-$	+0.268	
$Hg_2Br_2+2e^-=2Hg+2Br^-$	+0.1392	
$Hg_2I_2+2e^-=2Hg+2I^-$	−0.040	
$Hg_2SO_4+2e^-=2Hg+SO_4^{2-}$	+0.614	
$Hg_2C_2O_4+2e^-=2Hg+C_2O_4^{2-}$	+0.415	
$Hg_2HPO_4+2e^-=2Hg+HPO_4^{2-}$	+0.64	
$Hg_2(IO_3)_2+2e^-=2Hg+2IO_3^-$	+0.39	
$Hg_2(N_3)_2+2e^-=2Hg+2N_3^-$	−0.26	
$(Hg_2)_3[Co(CN)_6]_2+6e^-=6Hg+2Co(CN)_6^{3-}$	(−0.43)	
Ho		
$Ho^{3+}+3e^-=Ho$	−2.32	
I		
$H_5IO_6+H^++2e^-=IO_3^-+3H_2O$	约+1.62	
$IO_3^-+5H^++4e^-=HIO+2H_2O$	+1.14	
$IO_3^-+6H^++5e^-=\frac{1}{2}I_2+3H_2O$	+1.19	
$2ICl_3+6e^-=I_2+6Cl^-$	+1.28	
$2ICl+2e^-=I_2+2Cl^-$	+1.19	
$2IBr+2e^-=I_2+2Br^-$	+1.02	
$2ICN+2H^++2e=I_2+2HCN$	+0.63	
$2HIO+2H^++2e^-=I_2+2H_2O$	+1.45	
$HIO+H^++2e^-=I^-+H_2O$	+0.99	

续表

半　　反　　应[1]	标准电位（或式量电位）/V	溶　液　组　成[2]
$ICl_2^- + e^- = \frac{1}{2}I_2 + 2Cl^-$	+1.06	$1mol \cdot L^{-1}HCl$
$IBr_2^- + e^- = \frac{1}{2}I_2 + 2Br^-$	+0.87	
$I_3^- + 2e^- = 3I^-$	(+0.545)	$0.5mol \cdot L^{-1}H_2SO_4$
$I_2(aq) + 2e^- = 2I^-$	+0.621	
$I_2(s) + 2e^- = 2I^-$	+0.535	
In		
$In^{3+} + 3e^- = In$	−0.34	
$In(OH)_3 + 3e^- = In + 3OH^-$	−1.0	
$In^{3+} + 2e^- = In^+$	(−0.43)	$3mol \cdot L^{-1}NaClO_4$
	(−0.40)	稀 H_2SO_4
$In^+ + e^- = In$	(−0.18)	$3mol \cdot L^{-1}NaClO_4$
Ir		
$IrCl_6^{2-} + e^- = IrCl_6^{3-}$	+0.87	
	(+0.93)	$1mol \cdot L^{-1}HCl$
$IrBr_6^{2-} + e^- = IrBr_6^{3-}$	(+0.95)	$1mol \cdot L^{-1}NaBr$
$IrI_6^{2-} + e^- = IrI_6^{3-}$	(+0.48)	$1mol \cdot L^{-1}KI$
$IrO_2 + 4H^+ + 4e^- = Ir + 2H_2O$	约+0.93	
$IrCl_6^{2-} + 4e^- = Ir + 6Cl^-$	+0.835	
$Ir^{3+} + 3e^- = Ir$	+1.15	
$IrCl_6^{3-} + 3e^- = Ir + 6Cl^-$	+0.77	
$IrCl_6^{2-} + e^- = IrCl_6^{3-}$	(+1.02)	$1mol \cdot L^{-1}HCl$
K		
$K^+ + e^- = K$	−2.925	
$K^+ + (Hg) + e^- = K(Hg)$[2]	约+1.9	
La		
$La^{3+} + 3e^- = La$	−2.52	
Li		
$Li^+ + e^- = Li$	−3.03	
$Li^+ + (Hg) + e^- = Li(Hg)$	−2.00	
Lu		
$Lu^{3+} + 3e^- = Lu$	−2.25	
Md		
$Md^{3+} + 3e^- = Md$	−2.2	
Mg		
$Mg^{2+} + 2e^- = Mg$	−2.37	
$Mg(OH)_2 + 2e^- = Mg + 2OH^-$	−2.69	
Mn		
$MnO_4^- + e^- = MnO_4^{2-}$	+0.57	
$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- = MnO_2(\beta) + 2H_2O$	+1.68	
	(+1.65)	$0.5mol \cdot L^{-1}H_2SO_4$
	(+1.60)	$1mol \cdot L^{-1}HNO_3$ 或 $1mol \cdot L^{-1}HClO_4$
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- = Mn^{2+} + 4H_2O$	+1.51	
	(+1.45)	$1mol \cdot L^{-1}HClO_4$
$MnO_4^- + 2H_2O + 3e^- = MnO_2 + 4OH^-$	+0.588	
$MnO_4^{2-} + e^- = MnO_4^{3-}$	+0.27	
$MnO_4^{2-} + 2H_2O + 2e^- = MnO_2 + 4OH^-$	约+0.5	$8mol \cdot L^{-1}KOH$
$2MnO_2 + 2H^+ + 2e^- = Mn_2O_3 + H_2O$	(+1.04)	$5mol \cdot L^{-1}NH_4Cl$
$MnO_2(\beta) + 4H^+ + 2e^- = Mn^{2+} + 2H_2O$	+1.23	
Mn(Ⅲ)$+e^-=$Mn(Ⅱ)	(+1.488)	$7.5mol \cdot L^{-1}H_2SO_4$

续表

半　　反　　应[①]	标准电位（或式量电位）/V	溶　液　组　成[②]
$Mn(H_2P_2O_7)_3^{3-}+2H^++e^-=Mn(H_2P_2O_7)_2^{2-}+H_4P_2O_7$	(+1.15)	0.4mol·$L^{-1}H_2P_2O_7^{2-}$
$Mn(CN)_6^{3-}+e^-=Mn(CN)_6^{4-}$	(−0.24)	1.5mol·$L^{-1}NaCN$
$Mn(CN)_6^{4-}+e^-=Mn(CN)_6^{5-}$	(−1.05)	(1.5～2.5)mol·$L^{-1}NaCN$
$Mn(OH)_3-e^-=Mn(OH)_2+OH^-$	+0.1	
$Mn^{2+}+2e^-=Mn$	−1.17	
$Mn(OH)_2+2e^-=Mn+2OH^-$	−1.55	
$[Mn(CO)_5]_2+2e^-=2Mn(CO)_5^-$	−0.68	
Mo		
$H_2MoO_4(aq)+2H^++e^-=MoO_2^++2H_2O$	+0.48	
$MoO_2^{2+}+2H^++e^-=MoO^{3+}+H_2O$	+0.48	
Mo(Ⅵ)$+e^-=$Mo(Ⅴ)	(+0.53)	9.2mol·$L^{-1}H_2SO_4$
	(+0.40)	0.5mol·$L^{-1}H_2SO_4$
	(+0.53)	2mol·$L^{-1}HCl$
	(+0.70)	8mol·$L^{-1}HCl$
	(+0.41)	1mol·$L^{-1}H_3PO_4$
	(+0.50)	2mol·$L^{-1}KSCN$+1mol·$L^{-1}HCl$
$MoO_2^++4H^++2e^-=Mo^{3+}+2H_2O$	(−0.01)	0.5mol·$L^{-1}H_2SO_4$
$Mo(CN)_8^{3-}+e^-=Mo(CN)_8^{4-}$	(+0.82)	1mol·$L^{-1}H_2SO_4$
Mo(Ⅴ)$+2e^-=$Mo(Ⅲ)(绿)	(+0.25)	2mol·$L^{-1}HCl$
(红)	(+0.11)	2mol·$L^{-1}HCl$
$Mo(CN)_6^{3-}+e^-=Mo(CN)_6^{4-}$	(+0.73)	0.25mol·$L^{-1}KCl$,KBr 或 KNO_3
Mo(Ⅲ)$+3e^-=Mo$	约−0.2	
$SiMo_{12}O_{40}^{4-}+4H^++4e^-=H_4SiMo_{12}O_{40}^{4-}$	(0.59)	0.5mol·$L^{-1}H_2SO_4$
N		
$NO_3^-+3H^++2e^-=HNO_2+H_2O$	(+0.94)	1mol·$L^{-1}HNO_3$
$NO_3^-+2H^++e^-=NO_2+H_2O$	+0.80	
$NO_3^-+NO+e^-=2NO_2^-$	+0.49	
$NO_3^-+4H^++3e^-=NO+2H_2O$	+0.96	
$NO_3^-+H_2O+2e^-=NO_2^-+2OH^-$	+0.01	
$NO_2+H^++e^-=HNO_2$	+1.07	
$NO_2+2H^++2e^-=NO+H_2O$	+1.03	
$HNO_2+H^++e^-=NO+H_2O$	+0.98	
$2NO+2H^++2e^-=H_2N_2O_2$	+0.71	
$H_2N_2O_2+2H^++2e^-=N_2+2H_2O$	+2.65	
$HONH_3^++2H^++2e^-=NH_4^++H_2O$	+1.35	
$2HONH_3^++H^++2e^-=N_2H_5^++2H_2O$	+1.42	
$H_2NNH_3^++3H^++2e^-=2NH_4^+$	+1.27	
$N_2+2H_2O+4H^++2e^-=2HONH_3^+$	−1.87	
$N_2+5H^++4e^-=H_2NNH_3^+$	−0.23	
$3N_2+2H^++2e^-=2HN_3$	−3.1	
Na		
$Na^++e^-=Na$	−2.713	
$Na^++(Hg)+e^-=Na(Hg)$	−1.84	
Nb		
$NbO^{3+}+2H^++2e^-=Nb^{3+}+H_2O$	(−0.37)	(2～6)mol·$L^{-1}HCl$ 或 (5～3)mol·$L^{-1}H_2SO_4$
Nb(Ⅴ)$+e^-=$Nb(Ⅳ)	(−0.21)	(9～12)mol·$L^{-1}HCl$
$Nb^{3+}+3e^-=Nb$	约−1.1	

续表

半　　反　　应①	标准电位 (或式量电位)/V	溶　液　组　成②
Nd		
$Nd^{3+}+3e^{-}=Nd$	-2.45	
Ni		
$Ni(OH)_4+e^{-}=Ni(OH)_3+OH^{-}$	$>+0.6$	
$NiO_2+2H_2O+2e^{-}=Ni(OH)_2+2OH^{-}$	$+0.49$	
$NiO_2+4H^{+}+2e^{-}=Ni^{2+}+2H_2O$	$+1.68$	
$Ni(OH)_3+3H^{+}+e^{-}=Ni^{2+}+3H_2O$	$+2.08$	
$Ni(OH)_3+e^{-}=Ni(OH)_2+OH^{-}$	$+0.48$	
$Ni(CN)_4^{2-}+e^{-}=Ni(CN)_4^{3-}$	(-0.82)	$1mol \cdot L^{-1}KCN$
$Ni^{2+}+2e^{-}=Ni$	-0.25	
$Ni(OH)_2+2e^{-}=Ni+2OH^{-}$	-0.72	
$Ni(NH_3)_6^{2+}+2e^{-}=Ni+6NH_3$	-0.48	
No		
$No^{3+}+3e^{-}=No$	-2.5	
Np		
$NpO_2^{2+}+e^{-}=NpO_2^{+}$	$(+1.14)$	$1mol \cdot L^{-1}HNO_3$ 或 HCl
	$(+1.137)$	$1mol \cdot L^{-1}HClO_4$
$NpO_2^{+}+4H^{+}+e^{-}=Np^{4+}+2H_2O$	$(+0.74)$	$1mol \cdot L^{-1}HCl$
$Np^{4+}+e^{-}=Np^{3+}$	$(+0.15)$	$1mol \cdot L^{-1}HClO_4$
	$(+0.14)$	$1mol \cdot L^{-1}HCl$
	$(+0.11)$	$1mol \cdot L^{-1}HNO_3$
$Np(V)+e^{-}=Np(IV)$	$(+0.739)$	$1mol \cdot L^{-1}HClO_4$
$Np^{3+}+3e^{-}=Np$	-1.85	
O		
$O_3+2H^{+}+2e^{-}=O_2+H_2O$	$+2.07$	
$O_3+H_2O+2e^{-}=O_2+2OH^{-}$	$+1.24$	
$O_2+4H^{+}+4e^{-}=2H_2O$	$+1.229$	
$O_2+2H^{+}+2e^{-}=H_2O_2$	$+0.69$	
$O_2+H_2O+2e^{-}=HO_2^{-}+OH^{-}$	-0.076	
$H_2O_2+2H^{+}+2e^{-}=2H_2O$	$+1.77$	
$H_2O_2+2e^{-}=2OH^{-}$	$+0.88$	
$O_2+2H_2O+4e^{-}=4OH^{-}$	$+0.41$	$1mol \cdot L^{-1}NaOH$
Os		
$OsO_4+4H^{+}+4e^{-}=OsO_2+2H_2O$	$+0.96$	
$HOsO_5^{-}+2e^{-}=OsO_4^{2-}+OH^{-}$	$+0.3$	
$OsO_4(s,yel)+8H^{+}+8e^{-}=Os+4H_2O$	$+0.85$	
$OsCl_6^{2-}+e^{-}=OsCl_6^{3-}$	$+0.42$	$1mol \cdot L^{-1}HCl$
$OsBr_6^{2-}+e^{-}=OsBr_6^{3-}$	$+0.35$	$2mol \cdot L^{-1}HBr$
$OsCl_6^{3-}+3e^{-}=Os+6Cl^{-}$	$+0.71$	$1mol \cdot L^{-1}HCl$
$Os^{2+}+2e^{-}=Os$	$+0.85$	
$Os(IV)+e^{-}=Os(III)$	$(+0.35)$	$2mol \cdot L^{-1}HBr$
	$(+0.37)$	$0.5mol \cdot L^{-1}HCl$
	$+0.14$	
	(-0.04)	$5mol \cdot L^{-1}HCl$
	-0.24	
$Os(VI)+2e^{-}=Os(IV)$	$(+0.66)$	$0.5mol \cdot L^{-1}HCl$
	$(+0.84)$	$5mol \cdot L^{-1}HCl$
	$(+0.97)$	$9mol \cdot L^{-1}HCl$
$Os(VIII)+4e^{-}=Os(IV)$	$(+0.79)$	$5mol \cdot L^{-1}HCl$
P		
$H_3PO_4+2H^{+}+2e^{-}=H_3PO_3+H_2O$	-0.28	
$H_3PO_3+2H^{+}+2e^{-}=HPH_2O_2+H_2O$	-0.50	
$HPH_2O_2+H^{+}+e^{-}=P+2H_2O$	-0.51	
$4P+2H^{+}+2e^{-}=H_2P_4$	-0.35	

续表

半反应[①]	标准电位（或式量电位）/V	溶液组成[②]
$P(白)+3H^{+}+3e^{-}=H_3P$	+0.06	
Pa		
$PaO_2^{+}+4H^{+}+5e^{-}=Pa+2H_2O$	约−1.0	
$PaF_7^{2-}+5e^{-}=Pa+7F^{-}$	−1.03	
$Pa(V)+e^{-}=Pa(IV)$	(−0.25)	$1mol\cdot L^{-1}HCl$
$PaO_2+4H^{+}+e^{-}=Pa^{3+}+2H_2O$	−0.5	
$Pa^{4+}+e^{-}=Pa^{3+}$	−1.0	
$Pa^{4+}+4e^{-}=Pa$	−1.7	
$Pa^{3+}+3e^{-}=Pa$	−1.95	
Pb		
$Pb^{4+}+2e^{-}=Pb^{2+}$	(+1.65)	$1.1mol\cdot L^{-1}HClO_4$
	(+1.8)	$(1\sim8)mol\cdot L^{-1}HNO_3$
$PbO_2+SO_4^{2-}+4H^{+}+2e^{-}=PbSO_4+2H_2O$	+1.69	
$PbO_2+4H^{+}+2e^{-}=Pb^{2+}+2H_2O$	+1.455	
$PbO_2+2H^{+}+2e^{-}=PbO+H_2O$	+0.28	
$PbO_3^{2-}+2H_2O+2e^{-}=HPbO_2^{-}+3OH^{-}$	(+0.3)	$(1.7\sim2.5)mol\cdot L^{-1}NaOH$
$PbO_3^{2-}+H_2O+2e^{-}=PbO_2^{2-}+2OH^{-}$	(+0.2)	$8.4mol\cdot L^{-1}KOH$
$Pb^{2+}+2e^{-}=Pb$	−0.126	
	(−0.32)	$1mol\cdot L^{-1}NaOAc$
$HPbO_2^{-}+H_2O+2e^{-}=Pb+3OH^{-}$	−0.54	
$PbO(s,red)+H_2O+2e^{-}=Pb+2OH^{-}$	(−0.58)	$(0.075\sim0.25)mol\cdot L^{-1}Ba(OH)_2$
$PbSO_4+2e^{-}=Pb+SO_4^{2-}$	−0.356	
	(−0.29)	$1mol\cdot L^{-1}H_2SO_4$
$PbF_2+2e^{-}=Pb+2F^{-}$	−0.350	
$PbCl_2+2e^{-}=Pb+2Cl^{-}$	−0.266	
$PbBr_2+2e^{-}=Pb+2Br^{-}$	−0.274	
$PbI_2+2e^{-}=Pb+2I^{-}$	−0.364	
$Pb(N_3)_2+2e^{-}=Pb+2N_3^{-}$	−0.380	
Pd		
$PdO_3+2H^{+}+2e^{-}=PdO_2+H_2O$	+1.22	
$PdO_2+2H^{+}+2e^{-}=PdO+H_2O$	+0.95	
$PdCl_6^{2-}+2e^{-}=PdCl_4^{2-}+2Cl^{-}$	+1.29	
$PdBr_6^{2-}+2e^{-}=PdBr_4^{2-}+2Br^{-}$	(+0.99)	$1mol\cdot L^{-1}KBr$
$PdI_6^{2-}+2e^{-}=PdI_4^{2-}+2I^{-}$	(+0.48)	$1mol\cdot L^{-1}KI$
$Pd^{2+}+2e^{-}=Pd$	+0.987	
$PdCl_4^{2-}+2e^{-}=Pd+4Cl^{-}$	+0.62	
$PdBr_4^{2-}+2e^{-}=Pd+4Br^{-}$	+0.6	
$Pd(OH)_2+2e^{-}=Pd+2OH^{-}$	(−0.19)	$0.1mol\cdot L^{-1}K_2SO_4$
$Pd(NH_3)_4^{2+}+2e^{-}=Pd+4NH_3$	(−0.56)	$1mol\cdot L^{-1}NH_3+1mol\cdot L^{-1}NH_4Cl$
$Pd(CN)_4^{2-}+2e^{-}=Pd+4CN^{-}$	(−1.53)	$1mol\cdot L^{-1}KCN$
Pm		
$Pm^{3+}+3e^{-}=Pm$	−2.42	
Po		
$PoO_2+4H^{+}+2e^{-}=Po^{2+}+2H_2O$	(+0.8)	$1mol\cdot L^{-1}HNO_3$
$Po^{4+}+4e^{-}=Po$	+0.77	
	(+0.6)	$1mol\cdot L^{-1}HCl$
	(+0.8)	$1mol\cdot L^{-1}HNO_3$
$Po^{3+}+3e^{-}=Po$	+0.56	
$Po^{2+}+2e^{-}=Po$	(+0.6~0.7)	$1mol\cdot L^{-1}HCl$

续表

半反应①	标准电位(或式量电位)/V	溶液组成②
$Po+2H^++2e^-=H_2Po$	约−1.0	
Pr		
$Pr^{4+}+e^-=Pr^{3+}$	约+2.9	
$Pr^{3+}+3e^-=Pr$	−2.47	
Pt		
$Pt(CN)_4Cl_2^{2-}+2e^-=Pt(CN)_4^{2-}+2Cl^-$	(+0.89)	$1mol\cdot L^{-1}KCl$
$PtCl_6^{2-}+2e^-=PtCl_4^{2-}+2Cl^-$	+0.73	
$PtBr_6^{2-}+2e^-=PtBr_4^{2-}+2Br^-$	(+0.64)	$1mol\cdot L^{-1}KBr$
$PtI_6^{2-}+2e^-=PtI_4^{2-}+2I^-$	(+0.39)	$1mol\cdot L^{-1}KI$
$PtO_4^{2-}+4H_2O+2e^-=Pt(OH)_6^{2-}+2OH^-$	约+0.4	
$Pt^{2+}+2e^-=Pt$	约+1.2	
$Pt(OH)_2+2H^++2e^-=Pt+2H_2O$	+0.98	
$PtCl_4^{2-}+2e^-=Pt+4Cl^-$	+0.73	
$PtBr_4^{2-}+2e^-=Pt+4Br^-$	+0.58	
$Pt(OH)_2+2e^-=Pt+2OH^-$	(−0.14)	$0.1mol\cdot L^{-1}K_2SO_4$
$Pt(SCN)_6^{2-}+2e^-=Pt(SCN)_4^{2-}+2SCN^-$	(+0.47)	$1mol\cdot L^{-1}NaSCN$
Pu		
Pu(Ⅵ)+e^-=Pu(Ⅴ)	(+0.92)	$1mol\cdot L^{-1}HClO_4$ 或 $0.1mol\cdot L^{-1}HNO_3$
	(+0.91)	$1mol\cdot L^{-1}HCl$
Pu(Ⅵ)+$2e^-$=Pu(Ⅳ)	(+1.05)	$1mol\cdot L^{-1}HNO_3$ 或 $1mol\cdot L^{-1}HCl$
	(+1.04)	$1mol\cdot L^{-1}HClO_4$
$Pu^{4+}+e^-=Pu^{3+}$	+1.01	
Pu(Ⅳ)+e^-=Pu(Ⅲ)	(+0.97)	$1mol\cdot L^{-1}HClO_4$
	(约+0.9)	$1mol\cdot L^{-1}HCl$
	(+0.92)	$1mol\cdot L^{-1}HNO_3$
	(+0.80)	$1mol\cdot L^{-1}H_3PO_4+1mol\cdot L^{-1}HCl$
	(+0.74)	$0.5mol\cdot L^{-1}H_2SO_4$
	(+0.50)	$1mol\cdot L^{-1}HF$
	(+0.59)	$0.6mol\cdot L^{-1}H_3PO_4+1mol\cdot L^{-1}HCl$
	(+0.40)	$1mol\cdot L^{-1}HOAc+1mol\cdot L^{-1}NaOAc$
$Pu^{3+}+3e^-=Pu$	−2.03	
Ra		
$Ra^{2+}+2e^-=Ra$	−2.92	
Rb		
$Rb^++e^-=Rb$	−2.93	
$Rb^++(Hg)+e^-=Rb(Hg)$	−1.81	
Re		
$ReO_4^-+2H^++e^-=ReO_3+H_2O$	+0.77	
$ReO_4^-+4H^++3e^-=ReO_2+2H_2O$	+0.51	
$ReO_4^-+2H_2O+3e^-=ReO_2+4OH^-$	−0.59	
$ReO_4^-+8H^++7e^-=Re+4H_2O$	+0.37	
$ReO_3+2H^++2e^-=ReO_2+H_2O$	约+0.4	
Re(Ⅴ)+$2e^-$=Re(Ⅲ)	(+0.14)	$2mol\cdot L^{-1}NaCN$
$ReO_2+4H^++4e^-=Re+2H_2O$	+0.26	
$Re(CN)_6^{3-}+e^-=Re(CN)_6^{4-}$	(−0.72)	pH=0
$ReCl_6^{2-}+e^-=ReCl_6^-+2Cl^-$	(+0.25)	$1mol\cdot L^{-1}HCl$
$Re^{3+}+3e^-=Re$	约+0.3	
$Re^++2e^-=Re^-$	(−0.23)	$(0.4\sim2)mol\cdot L^{-1}H_2SO_4$

续表

半　　反　　应[①]	标准电位（或式量电位）/V	溶　液　组　成[②]
Rh		
Rh(Ⅵ)$+2e^- = $Rh(Ⅳ)	(+1.5)	0.1mol·$L^{-1}H_2SO_4$
Rh(Ⅵ)$+3e^- = $Rh(Ⅲ)	(+1.5)	1mol·$L^{-1}HClO_4$
$RhO^{2+}+2H^++e^- = Rh^{3+}+H_2O$	(+1.43)	0.5mol·$L^{-1}H_2SO_4$
$RhCl_6^{3-}+3e^- = Rh+6Cl^-$	+0.44	
Ru		
$RuO_4+e^- = RuO_4^-$	+1.00	
Ru(Ⅷ)$+4e^- = $Ru(Ⅳ)	(+1.4)	1mol·$L^{-1}HClO_4$
$RuO_4^-+e^- = RuO_4^{2-}$	+0.59	
Ru(Ⅳ)$+e^- = $Ru(Ⅲ)	(+0.86)	2mol·$L^{-1}HCl$
	(+0.91)	0.5mol·$L^{-1}HCl$
2Ru(Ⅳ)$+e^- = $Ru(Ⅳ)·Ru(Ⅲ)	(+0.56)	pH1.15
Ru(Ⅳ)·Ru(Ⅲ)$+e^- = $2Ru(Ⅲ)	(+0.4)	pH1.15
	(约+1.0)	1mol·$L^{-1}CF_3COOH$
$Ru(CN)_6^{3-}+e^- = Ru(CN)_6^{4-}$	(+0.8)	0.05mol·$L^{-1}H_2SO_4$
Ru(Ⅲ)$+e^- = $Ru(Ⅱ)	(约 0)	HCl 或 H_2SO_4 或 $HClO_4$
$RuCl_5^{2-}+3e^- = Ru+5Cl^-$	+0.4	
S		
$S_2O_8^{2-}+2e^- = 2SO_4^{2-}$	+2.0	
$2SO_4^{2-}+4H^++2e^- = S_2O_6^{2-}+2H_2O$	−0.2	
$SO_4^{2-}+4H^++2e^- = SO_2(aq)+H_2O$	+0.17	
$SO_4^{2-}+H_2O+2e^- = SO_3^{2-}+2OH^-$	−0.93	
$S_2O_6^{2-}+4H^++2e^- = 2H_2S_2O_3$	+0.6	
$2SO_3^{2-}+2H_2O+2e^- = S_2O_4^{2-}+4OH^-$	−1.12	
$2SO_2(aq)+H^++2e^- = HS_2O_4^-+H_2O$	−0.08	
$2SO_2(aq)+2H^++4e^- = S_2O_3^{2-}+H_2O$	+0.40	
$2SO_3^{2-}+3H_2O+4e^- = S_2O_3^{2-}+6OH^-$	−0.58	
$SO_3^{2-}+3H_2O+4e^- = S+6OH^-$	−0.66	
$S_4O_6^{2-}+2e^- = 2S_2O_3^{2-}$	+0.09	
$S_2O_3^{2-}+6H^++4e^- = 2S+3H_2O$	+0.5	
$S+2H^++2e^- = H_2S(g)$	+0.14	
$S+2e^- = S^{2-}$	−0.48	
$2S+2e^- = S_2^{2-}$	−0.43	
$3S+2e^- = S_3^{2-}$	−0.39	
$4S+2e^- = S_4^{2-}$	−0.36	
$5S+2e^- = S_5^{2-}$	−0.34	
Sb		
$Sb(OH)_6^-+2e^- = SbO_2^-+2OH^-+2H_2O$	(−0.428)	2mol·$L^{-1}KOH$
$SbO_3^-+H_2O+2e^- = SbO_2^-+2OH^-$	(−0.59)	10mol·$L^{-1}KOH$
Sb(Ⅴ)$+2e^- = $Sb(Ⅲ)	(+0.75)	3.5mol·$L^{-1}HCl$
	(+0.82)	6mol·$L^{-1}HCl$
	(−0.43)	3mol·$L^{-1}KOH$
	(−0.67)	10mol·$L^{-1}KOH$
$Sb_2O_5+6H^++4e^- = 2SbO^++3H_2O$	+0.58	
$Sb_2O_5+4H^++4e^- = Sb_2O_3+2H_2O$	+0.69	
$SbO_2^-+2H_2O+3e^- = Sb+4OH^-$	(−0.67)	10mol·$L^{-1}KOH$
$Sb_2O_3+6H^++6e^- = 2Sb+3H_2O$	+0.15	
$SbO^++2H^++3e^- = Sb+H_2O$	+0.21	
$Sb+3H^++3e^- = SbH_3$	−0.51	
$Sb+3H_2O+3e^- = SbH_3+3OH^-$	−1.34	1mol·$L^{-1}KOH$

续表

半　　反　　应①	标准电位(或式量电位)/V	溶　液　组　成②
Sc		
$Sc^{3+}+3e^{-}=Sc$	−2.1	
Se		
$SeO_4^{2-}+4H^{+}+2e^{-}=H_2SeO_3+H_2O$	+1.15	
$H_2SeO_3+4H^{+}+4e^{-}=Se+3H_2O$	+0.74	
$Se+2H^{+}+2e^{-}=H_2Se$	−0.40	
$Se+2e^{-}=Se^{2-}$	−0.92	
Si		
$SiO_2+4H^{+}+4e^{-}=Si+2H_2O$	−0.86	
$SiF_6^{2-}+4e^{-}=Si+6F^{-}$	−1.2	
$Si+4H^{+}+4e^{-}=SiH_4(g)$	+0.10	
Sm		
$Sm^{3+}+3e^{-}=Sm$	−2.41	
$Sm^{3+}+e^{-}=Sm^{2+}$	(−1.56)	0.1mol·$L^{-1}Me_4NI$
Sn		
$Sn^{4+}+2e^{-}=Sn^{2+}$	+0.154	
$SnCl_6^{2-}+2e^{-}=SnCl_4^{2-}+2Cl^{-}$	(+0.14)	1mol·$L^{-1}HCl$
	(+0.13)	2mol·$L^{-1}HCl$
$Sn(OH)_6^{2-}+2e^{-}=HSnO_2^{-}+H_2O+3OH^{-}$	−0.93	
$Sn^{2+}+2e^{-}=Sn$	−0.14	
$SnCl_4^{2-}+2e^{-}=Sn+4Cl^{-}$	(−0.19)	1mol·$L^{-1}HCl$
$HSnO_2^{-}+H_2O+2e^{-}=Sn+3OH^{-}$	−0.91	
Sr		
$Sr^{2+}+2e^{-}=Sr$	−2.89	
Ta		
$Ta_2O_5+10H^{+}+10e^{-}=2Ta+5H_2O$	−0.81	
Tb		
$Tb^{3+}+3e^{-}=Tb$	−2.39	
Tc		
$TcO_4^{-}+4H^{+}+3e^{-}=TcO_2+2H_2O$	+0.74	
$TcO_4^{-}+2H^{+}+e^{-}=TcO_3+H_2O$	+0.7	
$TcO_4^{-}+8H^{+}+7e^{-}=Tc+4H_2O$	+0.47	
$TcO_3+2H^{+}+2e^{-}=TcO_2+H_2O$	+0.8	
$TcO_2+4H^{+}+4e^{-}=Tc+2H_2O$	+0.27	
$Tc+e^{-}=Tc^{-}$	约−0.5	
Te		
$H_6TeO_6+2H^{+}+2e^{-}=TeO_2+4H_2O$	+1.02	
$TeCl_6^{2-}+4e^{-}=Te+6Cl^{-}$	(+0.63)	稀 HCl
$TeO_2(s)+4H^{+}+4e^{-}=Te+2H_2O$	+0.59	
$TeOOH^{+}+3H^{+}+4e^{-}=Te+2H_2O$	+0.559	
$TeO_3^{2-}+3H_2O+4e^{-}=Te+6OH^{-}$	−0.57	
$Te_2+2H^{+}+2e^{-}=H_2Te_2$	−0.36	
$Te_2+4H^{+}+4e^{-}=2H_2Te(g)$	−0.50	
$Te_2+4e^{-}=2Te^{2-}$	(−0.84)	(0.6～0.8)mol·$L^{-1}KOH$
Th		
$Th^{4+}+4e^{-}=Th$	−1.90	
Ti		
$TiO^{2+}+2H^{+}+e^{-}=Ti^{3+}+H_2O$	+0.1	
$Ti(EDTA)+e^{-}=Ti(EDTA)^{-}$	+0.03	pH=1～2.5(I=0.1)

续表

半　　反　　应[1]	标准电位（或式量电位）/V	溶　液　组　成[2]
Ti(Ⅳ)$+e^-$══Ti(Ⅲ)	(−0.09)	$1mol\cdot L^{-1}HCl$
	(+0.10)	$3mol\cdot L^{-1}HCl$
	(+0.24)	$6mol\cdot L^{-1}HCl$
	(−0.01)	$0.2mol\cdot L^{-1}H_2SO_4$
	(+0.12)	$2mol\cdot L^{-1}H_2SO_4$
	(+0.15)	$5mol\cdot L^{-1}H_2SO_4$
	(+0.17)	$3mol\cdot L^{-1}HBr$
	(−0.05)	$1mol\cdot L^{-1}H_3PO_4$
	(−0.15)	$5mol\cdot L^{-1}H_3PO_4$
	(−0.24)	$0.1mol\cdot L^{-1}KSCN$
$TiF_6^{2-}+4e^-$══$Ti+6F^-$	−1.24	
$TiO_2+4H^++4e^-$══$Ti+2H_2O$	−0.86	
$Ti^{3+}+e^-$══Ti^{2+}	−0.37	
$Ti^{2+}+2e^-$══Ti	−1.63	
Tl		
Tl(Ⅲ)$+2e^-$══Tl(Ⅰ)	(+1.26)	$1mol\cdot L^{-1}HClO_4$
	(+1.23)	$(0.5\sim3)mol\cdot L^{-1}HNO_3$
	(+1.22)	$(0.5\sim1)mol\cdot L^{-1}H_2SO_4$
	(+0.77)	$(0.5\sim1)mol\cdot L^{-1}HCl$
	(+0.89)	$0.1mol\cdot L^{-1}HCl$
	(+0.65)	$1mol\cdot L^{-1}KBr$
$Tl(OH)_3+2e^-$══Tl^++3OH^-	−0.05	
Tl^++e^-══Tl	−0.336	
$TlOH+e^-$══$Tl+OH^-$	−0.34	
$TlSCN+e^-$══$Tl+SCN^-$	−0.56	
$TlCl+e^-$══$Tl+Cl^-$	−0.557	
$TlBr+e^-$══$Tl+Br^-$	−0.657	
$TlI+e^-$══$Tl+I^-$	−0.77	
Tm		
$Tm^{3+}+3e^-$══Tm	−2.28	
U		
$UO_2^{2+}+e^-$══UO_2^+	(+0.06)	$0.1mol\cdot L^{-1}Cl$
$UO_2^{2+}+4H^++2e^-$══$U^{4+}+2H_2O$	+0.33	
U(Ⅵ)$+2e^-$══U(Ⅳ)	(+0.35)	$1mol\cdot L^{-1}HCl$
	(+0.42)	$(0.05\sim0.5)mol\cdot L^{-1}H_2SO_4$
	(+0.47)	$1mol\cdot L^{-1}H_3PO_4$
$UO_2^++4H^++e^-$══$U^{4+}+2H_2O$	(约+0.55)	HCl
$U^{4+}+e^-$══U^{3+}	(−0.63)	$1mol\cdot L^{-1}HClO_4$ 或 $1mol\cdot L^{-1}HCl$ 或 $0.1mol\cdot L^{-1}H_2SO_4+0.1mol\cdot L^{-1}KCl$
$U(EDTA)^-+e^-$══$U(EDTA)^{2-}$	(−1.02)	$(0.001\sim0.02)mol\cdot L^{-1}EDTA$
$U^{3+}+3e^-$══U	−1.80	
V		
$VO_2^++2H^++e^-$══$VO^{2+}+H_2O$	+0.999	
V(Ⅴ)$+e^-$══V(Ⅳ)	(+1.21)	$12mol\cdot L^{-1}H_3PO_4$
	(约+0.94)	$1mol\cdot L^{-1}H_3PO_4$
	(−0.20)	饱和 $Na_2P_4O_7$
$VO_2^++4H^++5e^-$══$V+2H_2O$	−0.25	
$VO^{2+}+2H^++e^-$══$V^{3+}+H_2O$	+0.34	
V(Ⅳ)$+e^-$══V(Ⅲ)	(+0.70)	$12mol\cdot L^{-1}H_3PO_4$

续表

半　　反　　应①	标准电位（或式量电位）/V	溶　液　组　成②
	(+0.39)	$1mol \cdot L^{-1}H_3PO_4$
$V^{3+}+e^- \rightleftharpoons V^{2+}$	−0.255	
V(Ⅲ)$+e^- \rightleftharpoons$V(Ⅱ)	(−0.27)	$1mol \cdot L^{-1}HClO_4$ 或 $1mol \cdot L^{-1}HCl$ 或 $1mol \cdot L^{-1}H_2SO$
	(−0.22)	$(0.1 \sim 1)mol \cdot L^{-1}NH_4SCN$
$V^{2+}+2e^- \rightleftharpoons V$	约−1.2	
W		
W(Ⅵ)$+e^- \rightleftharpoons$W(Ⅴ)	(+0.26)	$12mol \cdot L^{-1}HCl$
	(+0.22)	$1mol \cdot L^{-1}H_3PO_4$
$2WO_3+2H^++2e^- \rightleftharpoons W_2O_5+H_2O$	−0.03	
$WO_3+6H^++6e^- \rightleftharpoons W+3H_2O$	−0.09	
$WO_4^{2-}+4H_2O+6e^- \rightleftharpoons W+8OH^-$	−1.01	
$W(CN)_8^{3-}+e^- \rightleftharpoons W(CN)_8^{4-}$	+0.46	
$W_2O_5+2H^++2e^- \rightleftharpoons 2WO_2+H_2O$	−0.04	
W(Ⅴ)$+2e^- \rightleftharpoons$W(Ⅲ)(红)	(−0.31)	$12mol \cdot L^{-1}HCl$
(绿)	+0.1	$12mol \cdot L^{-1}HCl$
$WO_2+4H^++4e^- \rightleftharpoons W+2H_2O$	−0.12	
Xe		
$H_4XeO_6+2H^++2e^- \rightleftharpoons XeO_5+3H_2O$	约+3.0	
$HXeO_6^{3-}+2H_2O+e^- \rightleftharpoons HXeO_4+4OH^-$	约+0.9	
$HXeO_4+3H_2O+7e^- \rightleftharpoons Xe+7OH^-$	约+0.9	
$XeO_3+6H^++2F^-+4e^- \rightleftharpoons XeF_2+3H_2O$	约+1.6	
$XeO_3+6H^++6e^- \rightleftharpoons Xe+3H_2O$	约+1.8	
$XeF_2+2e^- \rightleftharpoons Xe+2F^-$	约+2.2	
Y		
$Y^{3+}+3e^- \rightleftharpoons Y$	−2.37	
Yb		
$Yb^{3+}+e^- \rightleftharpoons Yb^{2+}$	(−1.17)	$0.1mol \cdot L^{-1}NH_4Cl$
$Yb^{3+}+3e^- \rightleftharpoons Yb$	−2.25	
Zn		
$Zn^{2+}+2e^- \rightleftharpoons Zn$	−0.7628	
$Zn(NH_3)_4^{2+}+2e^- \rightleftharpoons Zn+4NH_3$	−1.04	
$ZnO_2^{2-}+2H_2O+2e^- \rightleftharpoons Zn+4OH^-$	−1.216	
$Zn(CN)_4^{2-}+2e^- \rightleftharpoons Zn+4CN$	−1.26	
Zr		
$ZrO_2+4H^++4e^- \rightleftharpoons Zr+2H_2O$	−1.43	

① 式中符号：g——气态；aq——水溶液；s——固态；en——乙二胺；hex——六面体；tetr——四面体；yel——黄色；red——红色。

② (Hg) 表汞是以汞齐形式存在，Hg 不起反应，起载体作用。

表 6-3　某些重要有机化合物的标准电极电位[3]

半　　电　　池	n①	$E^{\ominus}$②/V	pH③
丙酮酸盐$+H_2O$/乙酸盐$+CO_2+2H^+$	2	−0.70	
α-酮戊二酸盐$+H_2O$/琥珀酸盐$+CO_2+2H^+$	2	−0.67	
乙酸盐$+2H^+$/乙醛$+H_2O$	2	−0.60	
叶绿素：P_T^+/P_T ④	1	−0.6	
3-磷酸甘油酸$+2H^+$/3-磷酸甘油醛$+H_2O$	2	−0.55	
铁氧还蛋白　氧/还	1	−0.43	
铁氧还蛋白　氧/还（巴氏芽孢梭菌）	1	−0.42	7.5

续表

半　电　池	n①	$E^{\ominus}$②/V	pH③
$2H^+/H_2$	2	−0.42	
H^++CO_2/甲酸盐	2	−0.42	
铁氧还蛋白　氧/还（藻类的）	1	−0.41	7.5
乙酰 CoA$+2H^+$/乙醛+HSCoA	2	−0.41	
尿酸/黄嘌呤	2	−0.36	
CO_2+丙酮酸盐$+2H^+$/苹果酸盐$+H_2O$	2	−0.33	
NAD（P）$^+$$+2H^+$/NAD（P）H$+H^+$	2	−0.32	
黄素氧还蛋白　氧/还（芽孢梭菌）	2	−0.31	
硫辛酸盐$_{氧}$$+2H^+$/硫辛酸盐$_{还}$	2	−0.29	
1,3-二磷酸甘油酸$+2H^+$/3-磷酸甘油醛$+P_i$⑤	2	−0.29	
乙酰乙酸盐$+2H^+$/β-羟基丁酸盐	2	−0.27	
谷胱甘肽　氧/还	2	−0.23	
$S+2H^+/H_2S$	2	−0.23	
叶绿素：$P_I^+/P_I{}^*$⑥	1	−0.2	
乙醛$+2H^+$/乙醇	2	−0.20	
丙酮酸盐$+2H^+$/乳酸盐	2	−1.9	
FAD（黄素腺嘌呤二核苷酸）$+2H^+$/$FADH_2$（游离）⑦	2	−0.18⑦	
草酰乙酸盐$+2H^+$/苹果酸盐	2	−0.17	
α-酮戊二酸盐$+NH_4^+$$+2H^+$/谷氨酸盐$+H_2O$	2	−0.14	
丙酮酸盐$+NH_4^+$$+2H^+$/丙氨酸$+H_2O$	2	−0.13	
FMN"老"黄酶$+2H^+$/$FMNH_2$	2	−0.12	
标准氢半电池（$2H^+/H_2$）	2	E_0=0.00	
甲烯蓝$_{氧/还}$	2	0.01	
延胡索酸盐$+2H^+$/琥珀酸盐	2	0.03	
细胞色素 b（Fe^{3+}/Fe^{2+}）	1	0.06	
脱氢抗坏血酸$+2H^+$/抗坏血酸	2	0.08	6.4
泛醌$_{氧/还}$	2	0.10	
细胞色素 b_2（Fe^{3+}/Fe^{2+}）	1	0.12	7.4
Cu^{2+}/Cu^+	1	0.15	
血红蛋白（Fe^{3+}/Fe^{2+}）	1	0.17	
巴豆酰辅酶 A/J 酰辅酶 A	2	0.19	
2,6-二氯酚靛酚　氧/还	2	0.22	
细胞色素 c（Fe^{3+}/Fe^{2+}）	1	0.22	
细胞色素 a（Fe^{3+}/Fe^{2+}）	1	0.29	
$2H^++O_2/H_2O_2$	2	0.30	
高铁氰化物/亚铁氰化物	1	0.36	
二羟苯丙氨酸/苯丙氨酸	2	0.37	
叶绿素：$P_I^+/P_I^0$④	1	0.4	
$NO_3^-+2H^+/NO_2^-+H_2O$	2	0.42	
$SO_4^{2+}+2H^+/SO_3^{2+}+H_2O$	2	0.48	
Fe^{3+}/Fe^{2+}	1	0.77	
$2H^++\frac{1}{2}O_2/H_2O$	2	0.82	
叶绿素：$P_I^+/P_I{}^0$⑥	1	0.9	
$O_2^-\cdot+2H^+/H_2O_2$	2	0.98	
$H_2O_2+2H^+/2H_2O$	2	1.35	

① n 是被转移的电子数目。

② 对于一个 $2e^-$ 反应，$\Delta E_0^{\ominus}$，0.10V 相当于 $\Delta G_0^{\ominus}$−4.6kcal/mol。

③ 除表中注明 pH 值，其他的均在 pH7 和 25 ℃时，用标准氢半电池（pH=0）作比较测得的相对值。

④ 光和作用中光系统 I 的光反应中心的叶绿素 $P_I{}^*$，P_I^+和 $P_I{}^0$ 分别代表该色素分子的激发态、电子缺失型和基态。

⑤ Pi 代表无机磷酸盐 HPO_4^{2-}。

⑥ 真核生物光合作用中光系统 I 的光反应中心的叶绿素。$P_I{}^*$，P_I^+和 $P_I{}^0$分别代表该色素分子的激发态、电子缺失型和基态。

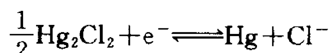
⑦ 该值是游离辅酶的。运载结合型 FAD 的不同黄素蛋白，其 E_0'值变化大约在 0.0 到 0.3V 之间。

二、参比电极的电极电位

参比电极是一种不极化电极，其电位无显著变化，是作为测定其他电极电位的标准。

（一）甘汞电极

它是由含饱和甘汞的 KCl 溶液与金属汞组成的电极系。其电极反应



$$\frac{1}{2}Hg_2Cl_2+e^- \rightleftharpoons Hg+Cl^-$$

当温度一定时，甘汞和汞的活度为常数，电极电位决定于溶液中氯离子的活度。

$$E=E^0-\frac{R}{F}\ln\alpha_{Cl^-}$$

表 6-4 列出了从（0～100）℃，氯化钾的浓度为 0.1mol・L^{-1}、1mol・L^{-1}、饱和溶液的电极电位。甘汞电极是由纯甘汞和少量纯汞在玛瑙研钵中研磨混匀，加入饱和氯化钾溶液调制成灰色糊状物，将这糊状混合物覆盖到纯汞上数毫米厚，加入所需要浓度的氯化钾溶液即成。

其他汞盐参比电极电位见表 6-5。

表 6-4 甘汞电极电位（对 NHE）[1]

温度/℃	电解质			温度/℃	电解质		
	0.1mol・L^{-1}KCl	1mol・L^{-1}KCl	饱和 KCl		0.1mol・L^{-1}KCl	1mol・L^{-1}KCl	饱和 KCl
	电极电位/V				电极电位/V		
0	0.3380	0.2888	0.2601	28	0.3363	0.2821	0.2418
1	0.3379	0.2886	0.2594	29	0.3363	0.2818	0.2412
2	0.3379	0.2883	0.2588	30	0.3362	0.2816	0.2405
3	0.3378	0.2881	0.2581	31	0.3361	0.2814	0.2399
4	0.3378	0.2878	0.2575	32	0.3361	0.2811	0.2393
5	0.3377	0.2876	0.2568	33	0.3360	0.2809	0.2386
6	0.3376	0.2874	0.2562	34	0.3360	0.2806	0.2379
7	0.3376	0.2871	0.2555	35	0.3359	0.2804	0.2373
8	0.3375	0.2869	0.2549	36	0.3358	0.2802	0.2366
9	0.3375	0.2866	0.2542	37	0.3358	0.2799	0.2360
10	0.3374	0.2864	0.2536	38	0.3357	0.2797	0.2353
11	0.3373	0.2862	0.2529	39	0.3357	0.2794	0.2347
12	0.3373	0.2859	0.2523	40	0.3356	0.2792	0.2340
13	0.3373	0.2857	0.2516	41	0.3355	0.2790	0.2334
14	0.3372	0.2854	0.2510	42	0.3355	0.2787	0.2327
15	0.3371	0.2852	0.2503	43	0.3354	0.2785	0.2321
16	0.3370	0.2850	0.2497	44	0.3354	0.2782	0.2314
17	0.3370	0.2847	0.2490	45	0.3353	0.2780	0.2308
18	0.3369	0.2845	0.2483	46	0.3352	0.2778	0.2301
19	0.3369	0.2842	0.2477	47	0.3352	0.2775	0.2295
20	0.3368	0.2840	0.2471	48	0.3351	0.2773	0.2288
21	0.3367	0.2838	0.2464	49	0.3351	0.2770	0.2282
22	0.3367	0.2835	0.2458	50	0.3350	0.2768	0.2275
23	0.3366	0.2833	0.2451	60	—	—	0.2199
24	0.3366	0.2830	0.2445	70	—	—	0.2124
25	0.3365	0.2828	0.2438	80	—	—	0.2047
26	0.3364	0.2826	0.2431	90	—	—	0.1967
27	0.3364	0.2823	0.2425	100	—	—	0.1885

表 6-5　汞盐参比电极的标准电极电位（25℃）

电　　极	$E^{\ominus}$/V（对 NHE）	备　　　　注
$Hg\|HgI_2\|HCl$，KI	−0.0405	
$Hg\|HgO\|KOH$（$a=1$）	−0.098	
$Hg\|Hg_2Br_2\|HBr$	0.13917	5 ℃为 0.14095，15℃ 为 0.14041，20℃ 为 0.13985，35℃ 为 0.13726，45℃ 为 0.13503
$Hg\|HgO\|NaOH$（$a=1$）	0.140	
$Hg\|HgO\|NaOH$（$a=0.1$）	0.165	
$Hg\|Hg_2(IO_3)_2\|KIO_3$	0.3944	
$Hg\|Hg_2C_2O_4\|H_2C_2O_4$	0.4166	
$Hg\|Hg_2(Ac)_2\|HAc$	0.5117	
$Hg\|Hg_2SO_4\|H_2SO_4$	0.61515	$E^0=0.63495-781.44\times10^{-6}t-426.89\times10^{-9}t^2$①
$Hg\|Hg_2HPO_4\|H_3PO_4$	0.6359	
$Hg\|Hg_2SO_4\|K_2SO_4$	0.65	

① t 为测定时的温度数值（以℃为单位）。

（二）银-卤化银电极

最常用是银-氯化银电极。Ag-AgCl 电极的电极反应：



$$AgCl+e^- \rightleftharpoons Ag+Cl^-$$

其电极电位决定于溶液中氯离子活度。同样 Ag-AgBr、Ag-AgI 电极与 Ag-AgCl 电极相似。在氯（溴、碘）离子活度为 1 时，Ag-AgCl、Ag-AgBr、Ag-AgI 电极的标准电位见表 6-6（温度从 0～95℃）。在 3.5mol·L^{-1}、饱和 KCl 中 Ag-AgCl 电极的电位见表 6-7。

表 6-6　Ag-AgCl，Ag-AgBr，Ag-AgI 电极的标准电极电位/V①

温度/℃	Ag-AgCl	Ag-AgBr	Ag-AgI	温度/℃	Ag-AgCl	Ag-AgBr	Ag-AgI
0	0.23655	0.08168	—	45	0.20835	0.05997	
5	0.23413	0.07994	0.14717	50	0.20449	0.05668	—
10	0.23142	0.07804	0.14810	55	0.20056	—	—
15	0.22857	0.07594	0.14925	60	0.19649	—	—
20	0.22557	0.07379	0.15067	70	0.18782	—	—
25	0.22234	0.07129	0.15230	80	0.17870	—	—
30	0.21904	0.06874	0.15401	90	0.16950	—	—
35	0.21565	0.06604	0.15591	95	0.16510	—	—
40	0.21208	0.06302	0.15792				

① 以氢电极为参比电极即为对 NHE。

表 6-7　3.5mol·L^{-1}饱和 KCl 中 Ag-AgCl 电极的标准电极电位/V（对 NHE）①

温度/℃	3.5mol·L^{-1}KCl 溶液	饱和 KCl 溶液	温度/℃	3.5mol·L^{-1}KCl 溶液	饱和 KCl 溶液
10	0.2152	0.2138	30	0.2009	0.1939
15	0.2117	0.2089	35	0.1971	0.1887
20	0.2082	0.2040	40	0.1933	0.1835
25	0.2046	0.1989			

① 电极电位包括液接电位。

Ag-AgCl 电极的制备：电解法，将清洁、光亮的银丝作阳极，铂片为负极，在 0.1mol·L^{-1}HCl 中，以 2mA·cm^{-2}电解 0.5h；在氮气氛中将银丝（直径 1mm）在熔融的氯化银中稍浸一下取出即成。

（三）铊汞齐-氯化亚铊电极

它是由饱和 KCl 溶液、TlCl（固体）、$w=40\%$铊汞齐组成，其标准电位（包括液接电位）见表 6-8。

表 6-8　铊汞齐-氯化亚铊电极的标准电极电位（对 NHE）

温　度/°C	$E^{\ominus}+E_j^{①}$/V	温　度/°C	$E^{\ominus}+E_j^{①}$/V
5	−0.5624	38	−0.5872
10	−0.5652	40	−0.5889
15	−0.5687	50	−0.5971
20	−0.5727	60	−0.6057
25	−0.5767	70	−0.6144
30	−0.5806	80	−0.6229
35	−0.5846	90	−0.6309

① E_j 表示溶液接界电位。

（四）非水介质中参比电极

表 6-9 列出了各种电极在非水介质中的标准电位，其值只能参考，因准确性不高。

表 6-9a　非水介质中参比电极的电位

溶　剂	电　极	$E^{\ominus}$/V	参比电极	温度/°C
乙酸	$Ag\|AgCl(s),KCl(s)$①	+0.23	水溶液 SCE②	22±0.5
	$Ag\|AgNO_3(s)$	+0.87	水溶液 SCE	22±0.5
	$Hg\|Hg_2Cl_2(s),KCl(s)$	+0.27	水溶液 SCE	22±0.5
	$Hg\|Hg_2Cl_2(s),LiCl(s)$	−0.055	水溶液 SCE	25
		+0.186	NHE③	25
异丙醇	$Hg\|Hg_2(Ac)_2(s),LiAc(s)$	+0.209	水溶液 SCE	25
		+0.450	NHE	25
乙腈	$Ag\|AgNO_3(0.01mol\cdot L^{-1})$	+0.30	水溶液 SCE	25
	$Ag\|AgCl(0.015mol\cdot L^{-1})$ $(CH_3)_3(C_2H_5)NCl(0.118mol\cdot L^{-1})$	$+0.638-6\times10^{-4}(t-25)$	水溶液 SCE	25
氨	$Cd\|CdCl_2(s)$	−0.93	氨液，$Hg\|Hg_2I_2(s)$	−36.5
	$Hg\|HgCl_2(s)$	−0.068±0.004	氨液 $Hg\|Hg_2I_2(s)$	−36.5
甲醇	$Hg\|Hg_2(Ac)_2(s),NaAc(s)$	+0.179	水溶液 SCE	25
		+0.420	NHE	25
	$Hg\|Hg_2(Ac)_2(s)HAc(3.39mol\cdot L^{-1})$	+0.390	水溶液 SCE	25
		+0.631	NHE	25
甲酸	$Pt\|$醌氢醌$(0.05mol\cdot L^{-1})$，甲酸钠$(0.25mol\cdot L^{-1})$	+0.538±0.0005	水溶液 SCE	25
2,4-二甲基吡啉	$Hg\|Hg_2Cl_2(s),KCl(s)$	+0.33	水溶液 SCE	22±0.5
	$Hg\|Hg_2SO_4(s),K_2SO_4(s)$	+0.29	水溶液 SCE	22±0.5
2,6-二甲基吡啉	$Hg\|Hg_2Cl_2(s),KCl(s)$	+0.45	水溶液 SCE	22±0.5
	$Hg\|Hg_2SO_4(s),K_2SO_4(s)$	+0.36	水溶液 SCE	22±0.5
2-甲基吡啶	$Hg\|Hg_2Cl_2(s),KCl(s)$	+0.42	水溶液 SCE	22±0.5
	$Hg\|Hg_2SO_4(s),K_2SO_4(s)$	+0.39	水溶液 SCE	22±0.5
吡啶	$Hg\|Hg_2SO_4(s),K_2SO_4(s)$	+0.34	水溶液 SCE	22±0.5
喹啉	$Ag\|AgCl(s),KCl(s)$	+0.17	水溶液 SCE	22±0.5

① (s) 表示饱和溶液。

② 水溶液 SCE 表示水溶液饱和甘汞电极。

③ NHE 表示标准氢电极。

表 6-9b 水-有机溶剂混合物中参比电极的电位/V

（电解液 1mol・L^{-1}HCl）

溶 剂	甲 醇	乙 醇	2-丙醇	丙 酮	二噁烷	1，2-亚乙基乙 醇	甲 醇	二噁烷
电 极 / φ/%	Ag/AgCl	Ag/AgCl	Ag/AgCl	Ag/AgCl	Ag/AgCl	Ag/AgCl	甘汞	甘汞
5	—	—	0.2180	0.2190	—	0.2190	—	—
10	0.2153	0.2146	0.2138	0.2156	—	0.2160	—	—
20	0.2090	0.2075	0.2063	0.2079	0.2031	0.2101	0.255	0.2501
30	—	0.2003	—	—	—	0.2036	—	—
40	0.1968	0.1945	—	0.1859	—	0.1972	0.243	—
45	—	—	—	—	0.1635	—	—	0.2104
50	—	0.1859	—	0.158	—	—	—	—
60	0.1818	0.173	—	—	—	0.1807	—	—
70	—	0.158	—	—	0.0659	—	0.216	0.1126
80	0.1492	0.136	—	—	—	—	—	—
82	—	—	—	—	−0.0614	—	—	−0.0014
90	0.1135	0.196	—	−0.034	—	—	—	—
94.2	0.0841	—	—	—	—	—	—	—
98	—	0.0215	—	—	—	—	—	—
99	—	—	—	—	—	—	0.103	—
100	−0.0099	−0.0081	—	−0.53	—	—	—	—

三、液体接界电位[4,5]

对于 M_aX_b（c_1）‖M_aX_b（c_2）类型的液体接触，液接电位 E_j 由下式表示

$$E_j=\frac{RT}{abF}[1-(a+b)t_-]\ln\frac{c_1}{c_2}$$

式中 t_-是阴离子 X 的迁移数。对于 1：1 型电解质在 25℃ 可用下式表示：

$$E_j=0.05915(1-2t_-)\lg\frac{c_1}{c_2}$$

表 6-10 列出了 MCl（c）‖M′Cl（c）之间的液接电位。表 6-11 列出了 0.1 mol・L^{-1}、3.5mol・L^{-1}、饱和的氯化钾与各种电解质溶液之间的液接电位。表中列出的值接近理想值，能应用于一些相同的参比电极和盐桥。液接电位 E_j 单位均为毫伏，一个正的 E_j 值表示界面的极性为 −‖+。

表 6-10 MCl（c）‖M′Cl（c）类型的液接电位

电解质浓度	液-液界面		液接电位 E_j/mV		电解质浓度	液-液界面		液接电位 E_j/mV	
c/mol・L^{-1}	MCl	M′Cl	实验值	计算值	c/mol・L^{-1}	MCl	M′Cl	实验值	计算值
0.1	HCl	KCl	+26.78	+28.52	0.01	HCl	NH_4Cl	+27.02	+27.50
	HCl	NaCl	+33.09	+33.38		HCl	LiCl	+33.75	+34.56
	HCl	LiCl	+34.86	+36.14		KCl	NaCl	+5.65	+4.54
	HCl	NH_4Cl	+28.40	+28.57		KCl	LiCl	+8.20	+7.08
	KCl	LiCl	+8.79	+7.62		KCl	NH_4Cl	+1.31	+0.018
	KCl	NaCl	+6.42	+4.86		KCl	CsCl	+0.31	+0.60
	KCl	NH_4Cl	+2.16	+0.046		NaCl	LiCl	+2.63	+2.53
	NaCl	LiCl	+2.62	+2.76		NaCl	NH_4Cl	−4.26	−4.52
	NaCl	NH_4Cl	−4.21	−4.81		NaCl	CsCl	−5.39	−5.13
	LiCl	NH_4Cl	−6.93	−7.57		LiCl	NH_4Cl	−6.89	−7.06
0.01	HCl	KCl	+25.73	+27.48		LiCl	CsCl	−7.80	−7.67
	HCl	NaCl	+31.16	+32.02		CsCl	NH_4Cl	+0.95	+0.61

表 6-11　MX‖KCl 类型的液接电位（在 25℃）

电解质溶液	$c(MX)/mol \cdot L^{-1}$	液接电位 E_j/mV			电解质溶液	$c(MX)/mol \cdot L^{-1}$	液接电位 E_j/mV		
		$0.1mol \cdot L^{-1}$ KCl	$3.5mol \cdot L^{-1}$ KCl	饱和 KCl			$0.1mol \cdot L^{-1}$ KCl	$3.5mol \cdot L^{-1}$ KCl	饱和 KCl
HCl	0.01	+9.3	+1.4	+3.0		0.1	−18.9	−2.1	−0.4
	0.1	+26.8	+3.1	+4.6		1	−45	−10.5	−8.6
	1	+52.6	+16.6	+14.1	$KH_3(C_2O_4)_2$	0.01	—	—	+3.0
H_2SO_4	0.05	+25	+4	—		0.05	—	—	+3.3
	0.5	+53	+14	—		0.1	—	—	+3.8
KCl	0.01	+0.4	+1.0	—	KHC_2O_4	0.1	—	—	+2.5
	0.1	±0.0	+0.6	+1.8	$KHC_8H_4O_4$	0.05	—	—	+2.6
	1	—	+0.2	—	$KH_2C_6H_5O_7$	0.02	—	—	+2.9
KCl }	0.09					0.1	—	—	+2.7
HCl }	0.01	—	—	+2.1	HAc }	0.05	—	—	+2.4
KOH	0.1	−15.4	−1.7	−0.1	NaAc }	0.05			
	1	−34.2	−8.6	−6.9	HAc }	0.01	—	—	+3.1
LiCl	0.1	−8.9	—	—	NaAc }	0.01			
NH_4Cl	0.1	+2.2	—	—	KH_2PO_4 }	0.025	—	—	+1.9
NaCl	0.1	−6.4	−0.2	—	Na_2HPO_4 }	0.025			
	1	−11.2	−1.9	—	Na_3PO_4	0.01	—	—	+1.8
NaCl }	0.09				$NaHCO_3$ }	0.025	—		+1.8
HCl }	0.01	—	—	+1.9	Na_2CO_3 }	0.025			
NaOH	0.01	−4.5	—	+2.3	Na_2CO_3	0.01	—	—	+2.4
	0.05	—	—	+0.7		0.025	—	—	+2.0

第二节　pH 电位法测定

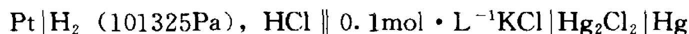
一、pH 的定义

（一）pc_H 或 pm_H

1909 年 S P I Sϕrensen 提出基于 H^+ 浓度的定义[4a]，为了与 pH 实用定义相区别，记为 pc_H 或 pm_H，则

$$pc_H \equiv -\lg c_H \text{ 或 } pm_H \equiv -\lg m_H$$

式中，c 为以 $mol \cdot L^{-1}$ 为单位的浓度值，m 为以 $mol \cdot kg^{-1}$ 为单位的浓度值。上式中都省略了电荷符号（以下同）。为了测得 pc_H（或 pm_H），可用已知浓度的盐酸（如 $0.1mol \cdot L^{-1}$ HCl），由电导法求得 HCl 的离解度，计算出 c_H，放入下列电池中：



$$Pt|H_2\ (101325Pa),\ HCl \| 0.1mol \cdot L^{-1}KCl|Hg_2Cl_2|Hg$$

测得 25℃ 时该电池的标准电动势（emf）E^0（校正液接电位 E_j）。然后用此电池测量其他溶液的 pc_H。这样得到的数据为 Sϕrensen 标度。但在电解质溶液中离子的有效浓度是活度。然而 pc_H 不能代表 H^+ 的活度，故在 1924 年 Sϕrensen 等又提出了 H^+ 活度的定义[4b]。

（二）pa_H

pa_H 是以 H^+ 的活度为基础的定义，记为 pa_H 或 pHa

$$pa_H \equiv -\lg a_H{}^{❶} \equiv -\lg m_H \gamma_H$$

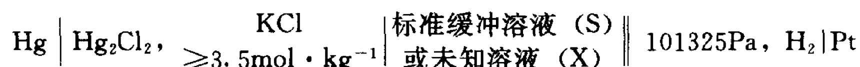
式中 γ_H 是 H^+ 的活度系数，仍用上述的电池及方法测量 pa_H。但在实际应用中很不方便，因此

❶ 此处 $\lg a_H$ 是 $\lg[a_H/(mol \cdot L^{-1})]$ 的简略写法。

又提出 pH 实用定义或称 pH 操作定义。

（三）pH 实用定义

因为电解质溶液中总是正负离子同时存在，单个 H^+ 的活度系数无法直接测量，所以很难得到准确的 a_H 值。为实用方便，采用 pH 实用定义（或称操作定义，Qperational defrnition），记为 pH，仍用有液体接界的电池：



$$Hg \mid Hg_2Cl_2, \frac{KCl}{\geqslant 3.5mol \cdot kg^{-1}} \mid \begin{matrix}标准缓冲溶液\ (S)\\ 或未知溶液\ (X)\end{matrix} \parallel 101325Pa, H_2 \mid Pt$$

一次测量 pH 值为 pH_s 的标准缓冲液（S），得电池的电动势为 E_s；再测一次未知溶液（X）的电动势，得 E_x，未知溶液的 pH_x：

$$pH_x = pH_s + \frac{(E_x - E_s)}{2.303RT/F}$$

要求在两次测量过程中，E_j 要保持不变，所用指示电极应具有理论的响应斜率，温度相同，没有其他干扰反应。这样测量得到 pH 值就等于溶液的 pa_H 值，但这很难办到。在各种温度下的 $2.303RT/F$ 值，见表 6-12。

表 6-12　2.30259*RT*/*F* 值（0～100℃）①

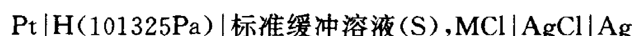
温度/℃	(2.30259*RT*/*F* 值)/V	温度/℃	(2.30259*RT*/*F* 值)/V	温度/℃	(2.30259*RT*/*F* 值)/V
0	0.054197	38	0.061737	75	0.069078
5	0.055189	40	0.062133	80	0.070070
10	0.056181	45	0.063126	85	0.071062
15	0.057173	50	0.064118	90	0.072054
20	0.058165	55	0.065110	95	0.073046
25	0.059157	60	0.066102	100	0.074038
30	0.060149	65	0.067094		
35	0.061141	70	0.068086		

① $R=8.3143J \cdot ℃^{-1} \cdot mol^{-1}$，$F=96487.0\ C \cdot mol^{-1}$，$T=t+273.150℃$。

二、标准缓冲溶液

（一）标准缓冲溶液的 pa_H 值

目前用的最普遍的是美国国家标准局（NBS）的 pH 标准缓冲溶液。它是用下面的无液体接界电池求得 pa_H 值：



$$Pt \mid H(101325Pa) \mid 标准缓冲溶液(S), MCl \mid AgCl \mid Ag$$

测量此电池的电动势 E，得

$$E = E^0_{Ag/AgCl} - \frac{2.303RT}{F} \lg m_{Cl}\gamma_{Cl} - \frac{2.303RT}{F} \lg a_H$$

整理后得：

$$p(a_H\gamma_{Cl}) \equiv -\lg(a_H\gamma_{Cl}) = \frac{(E - E^0_{Ag/AgCl})}{2.303RT/F} + \lg m_{Cl}$$

式中，m_{Cl} 为氯化物的质量摩尔浓度，$mol \cdot kg^{-1}$。为求得 pa_H，配制数个溶液，其中 m_{Cl} 不同，但缓冲溶液浓度相同，离子强度（I）<0.1。测定电池的电动势 E，以 $p(a_H\gamma_{Cl})$ 对 $\lg m_{Cl}$ 作图，外推到 $m_{Cl}=0$，得到 $p(a_H\gamma_{Cl})^0$，因

$$pa_H = p(a_H\gamma_{Cl})^0 - \lg\gamma^0_{Cl}$$

式中 $\lg\gamma_{Cl}^0$ 可通过 Debye-Hückel 公式求得：

$$\lg\gamma_i^0=\frac{AZ_i^2\sqrt{I}}{1+Ba_i\sqrt{I}};\quad I=\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{n}m_iZ_i^2$$

式中 I 为离子强度，单位 $mol\cdot kg^{-1}$；A，B 为 Debye-Hückel 理论常数［参见本手册第一分册（第二版）表 1-41］；Z 为离子电荷数；a_i 为离子有效半径［参见第一分册（第二版）表 1-39，表 1-40］，这样即可得到该缓冲溶液的 pa_H，此即 pH_S

$$pa_H=pH_S$$

某些化合物的 $p(a_H\gamma_{Cl})^0$ 和 $p(a_H\gamma_{Cl})$ 值见表(6-13)～表(6-26)。

$$I=\frac{1}{2}(m_1Z_1^2+m_2Z_2^2+\cdots+m_nZ_n^2)=\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{n}m_iZ_i^2$$

在稀溶液中，质量摩尔浓度可视为与物质的量浓度相等。

标准溶液的 pH_S 选定的标准缓冲溶液的 pH_S 是和 pH_a 一样的，即 $pH_S=pH_a$。主要标准缓冲液的 pH 值见表 6-27～表 6-30 及表 6-35～表 6-37。

表 6-13 盐酸溶液的 $p(a_H\gamma_{Cl})$①值[4]

温度/℃ \ m/mol·kg^{-1}	0.005	0.01	0.02	0.05	0.07	0.1
0	2.761	2.084	1.810	1.454	1.325	1.187
10	2.762	2.085	1.811	1.457	1.328	1.190
20	2.763	2.086	1.813	1.460	1.331	1.194
25	2.764	2.087	1.815	1.462	1.334	1.197
30	2.764	2.088	1.816	1.464	1.336	1.200
40	2.765	2.089	1.816	1.465	1.337	1.202
50	2.767	2.091	1.819	1.469	1.343	1.208
60	2.767	2.092	1.820	1.471	1.345	1.213

① 当溶液中没有氯化物时的酸度函数即为 $p(a_H\gamma_{Cl})^0$，下同。

表 6-14 草酸三氢钾［$KH_3(C_2O_4)_2$］溶液的 $p(a_H\gamma_{Cl})^0$ 值

m/mol·kg^{-1}	0.01		0.025		0.05		0.1	
温度/℃	I/mol·kg^{-1}	$p(a_H\gamma_{Cl})^0$	I/mol·kg^{-1}	$p(a_H\gamma_{Cl})^0$	I/mol·kg^{-1}	$p(a_H\gamma_{Cl})^0$	I/mol·kg^{-1}	$p(a_H\gamma_{Cl})^0$
0	0.0181	2.206	0.0417	1.932	0.0772	1.765	—	—
5	0.0181	2.202	0.0416	1.934	0.0770	1.764	—	—
10	0.0181	2.207	0.0416	1.938	0.0767	1.765	—	—
15	0.0181	2.210	0.0415	1.940	0.0765	1.769	0.1409	1.623
20	0.0180	2.212	0.0414	1.942	0.0763	1.773	0.1404	1.627
25	0.0180	2.214	0.0413	1.947	0.0760	1.780	0.1400	1.640
30	0.0180	2.218	0.0412	1.952	0.0758	1.785	0.1396	1.643
35	0.0179	2.221	0.0410	1.957	0.0755	1.792	0.1394	1.651
40	0.0179	2.220	0.0408	1.962	0.0753	1.797	0.1391	1.660
45	0.0178	2.230	0.0407	1.968	0.0751	1.803	0.1389	1.670
50	0.0177	2.234	0.0405	1.970	0.0749	1.811	0.1387	1.681
55	0.0176	2.238	0.0403	1.981	0.0747	1.819	0.1385	1.692
60	0.0175	2.239	0.0401	1.987	0.0744	1.824	0.1383	1.702

表 6-15　丁二酸氢钠(m_1)和盐酸(m_2)[①]溶液的 p($a_H\gamma_{Cl}$)值

I/mol·kg^{-1}	0.01516	0.02017	0.02517	0.03018	0.04019	0.05019	0.06020	0.07020	0.08021	0.10021
温度/°C　m_1/mol·kg^{-1}	0.015	0.02	0.025	0.03	0.04	0.05	0.06	0.07	0.08	0.1
0	3.970	3.967	3.964	3.962	3.958	3.955	3.953	3.952	3.950	3.948
5	3.950	3.947	3.954	3.942	3.938	3.935	3.933	3.931	3.929	3.925
10	3.933	3.930	3.927	3.925	3.921	3.918	3.916	3.914	3.913	3.909
15	3.920	3.917	3.914	3.912	3.908	3.905	3.902	3.900	3.898	3.895
20	3.909	3.905	3.902	3.899	3.895	3.983	3.890	3.888	3.886	3.883
25	3.902	3.898	3.895	3.892	3.887	3.884	3.882	3.880	3.878	3.875
30	3.894	3.890	3.886	3.884	3.880	3.877	3.874	3.872	3.871	3.867
35	3.888	3.884	3.881	3.878	3.873	3.870	3.868	3.866	3.864	3.861
40	3.885	3.881	3.878	3.875	3.870	3.867	3.865	3.863	3.861	3.858
45	3.884	3.880	3.876	3.873	3.868	3.865	3.862	3.860	3.858	3.855
50	3.882	3.878	3.874	3.871	3.867	3.864	3.861	3.859	3.857	3.853

① $m_2=0.6667m_1$。

表 6-16　邻苯二甲酸氢钾(m=0.0533mol·kg^{-1})溶液的 p$(a_H\gamma_{Cl})^0$ 值

温度/°C	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
p$(a_H\gamma_{Cl})^0$	4.090	4.084	4.082	4.083	4.087	4.096	4.104	4.113	4.125	4.138	4.155

表 6-17　乙酸(m_1)乙酸钠(m_2[①])和氯化钠(m_3[①])溶液的 p($a_H\gamma_{Cl}$)值

I/mol·kg^{-1}	0.01	0.02	0.03	0.04	0.05	0.06	0.07	0.08	0.09	0.10
温度/°C　m_1/mol·kg^{-1}	0.005034	0.010067	0.01510	0.02013	0.02517	0.03020	0.03523	0.04027	0.04530	0.05034
0	4.768	4.769	4.770	4.771	4.772	4.773	4.773	4.774	4.774	4.775
5	4.757	4.758	4.758	4.759	4.759	4.760	4.761	4.761	4.762	4.762
10	4.750	4.751	4.752	4.752	4.753	4.753	4.754	4.754	4.755	4.756
15	4.746	4.747	4.747	4.748	4.748	4.748	4.749	4.749	4.750	4.750
20	4.746	4.747	4.747	4.747	4.747	4.747	4.747	4.747	4.748	4.748
25	4.746	4.747	4.747	4.747	4.747	4.747	4.748	4.748	4.748	4.748
30	4.748	4.748	4.748	4.748	4.749	4.749	4.749	4.749	4.749	4.750
35	4.752	4.752	4.752	4.752	4.752	4.752	4.752	4.752	4.752	4.752
40	4.775	4.775	4.775	4.775	4.775	4.775	4.775	4.775	4.775	4.775
45	4.781	4.782	4.782	4.782	4.782	4.782	4.782	4.783	4.783	4.783
50	4.791	4.790	4.790	4.790	4.790	4.790	4.790	4.790	4.790	4.790
55	4.801	4.801	4.800	4.800	4.800	4.800	4.800	4.800	4.800	4.800
60	4.813	4.813	4.812	4.812	4.812	4.812	4.812	4.811	4.811	4.811

① $m_2=0.9624m_1$；$m_3=1.0243m_1$。

表 6-18　丁二酸氢钠(m)和氯化钠(m)溶液的 p($a_H\gamma_{Cl}$)值

I/mol·kg^{-1}	0.0418	0.0681	0.108	0.158	0.217
温度/°C　m/mol·kg^{-1}	0.019390	0.03155	0.05012	0.07296	0.1
0	4.915	4.901	4.887	4.877	4.867
5	4.894	4.879	4.866	4.855	4.845
10	4.880	4.864	4.851	4.839	4.829
15	4.868	4.853	4.838	4.827	4.817
20	4.861	4.847	4.831	4.817	4.809
25	4.853	4.838	4.826	4.814	4.802
30	4.852	4.839	4.822	4.809	4.798
35	4.850	4.837	4.820	4.805	4.796
40	4.851	4.838	4.821	4.806	4.796
45	4.855	4.842	4.823	4.810	4.799
50	4.860	4.848	4.827	4.815	4.804

表 6-19 丁二酸氢钠(m)和丁二酸二钠(m)溶液的 p$(a_H\gamma_{Cl})^0$ 值

I/mol·kg^{-1}	0.041	0.101	0.202	I/mol·kg^{-1}	0.041	0.101	0.202
m/mol·kg^{-1} / 温度/°C	0.01	0.025	0.05	m/mol·kg^{-1} / 温度/°C	0.01	0.025	0.05
0	5.599	5.560	5.531	25	5.553	5.511	5.477
5	5.582	5.542	5.513	30	5.553	5.511	5.476
10	5.569	5.528	5.498	35	5.556	5.514	5.477
15	5.561	5.519	5.488	38	5.559	5.517	5.479
20	5.555	5.513	5.481	40	5.562	5.520	5.481

表 6-20 25°C 时磷酸二氢钾(m)和丁二酸二钠(m)溶液的 p$(a_H\gamma_{Cl})^0$ 值

m/mol·kg^{-1}	I/mol·kg^{-1}	p$(a_H\gamma_{Cl})^0$	m/mol·kg^{-1}	I/mol·kg^{-1}	p$(a_H\gamma_{Cl})^0$
0.005	0.02	6.311	0.02	0.08	6.233
0.01	0.04	6.276	0.025	0.10	6.219
0.015	0.06	6.254			

表 6-21 磷酸二氢钾(m)和磷酸氢二钠(m)溶液的 p$(a_H\gamma_{Cl})^0$ 值

I/mol·kg^{-1}	0.01	0.02	0.03	0.04	0.05	0.06	0.08	0.10	0.12	0.15	0.20
m/mol·kg^{-1} / 温度/°C	0.0025	0.005	0.0075	0.01	0.0125	0.015	0.02	0.025	0.03	0.0375	0.05
0	7.226	7.196	7.174	7.157	7.143	7.130	7.109	7.091	7.076	7.056	7.029
5	7.193	7.162	7.141	7.123	7.109	7.096	7.075	7.057	7.042	7.022	6.995
10	7.165	7.134	7.112	7.095	7.081	7.068	7.047	7.029	7.014	6.994	6.969
15	7.142	7.111	7.089	7.072	7.057	7.045	7.024	7.006	6.992	6.971	6.945
20	7.124	7.093	7.072	7.054	7.039	7.027	7.005	6.988	6.973	6.953	6.927
25	7.111	7.080	7.058	7.040	7.026	7.013	6.992	6.974	6.959	6.940	6.912
30	7.102	7.070	7.048	7.031	7.016	7.003	6.982	6.964	6.949	6.929	6.902
35	7.095	7.064	7.041	7.024	7.009	6.996	6.974	6.956	6.941	6.921	6.894
40	7.090	7.059	7.036	7.019	7.004	6.991	6.969	6.951	6.936	6.917	6.890
45	7.089	7.057	7.034	7.016	7.001	6.989	6.967	6.949	6.934	6.914	6.886
50	7.089	7.057	7.034	7.016	7.001	6.988	6.996	6.948	6.933	6.913	6.885
55	7.091	7.059	7.036	7.018	7.003	6.990	6.968	6.950	6.935	6.915	6.888
60	7.096	7.064	7.041	7.023	7.008	6.995	6.973	6.954	6.939	6.919	6.892

表 6-22 硼砂($Na_2B_4O_7$)(m_1)和氯化钠(m_2)[1]溶液的 p$(a_H\gamma_{Cl})$值

I/mol·kg^{-1}	0.010	0.015	0.020	0.025	0.03	0.035	0.040
m_1/mol·kg^{-1} / 温度/°C	0.002594	0.003891	0.005190	0.006485	0.00780	0.009080	0.01038
0	9.514	9.515	9.515	9.516	9.516	9.516	9.516
5	9.435	9.438	9.440	9.441	9.442	9.443	9.443
10	9.377	9.380	9.382	9.382	9.382	9.383	9.333
15	9.324	9.327	9.328	9.329	9.329	9.330	9.330
20	9.276	9.280	9.281	9.281	9.282	9.282	9.282
25	9.234	9.237	9.237	9.238	9.239	9.239	9.239
30	9.192	9.196	9.198	9.199	9.199	9.199	9.199
35	9.154	9.157	9.159	9.160	9.161	9.162	9.162
40	9.121	9.126	9.128	9.129	9.130	9.130	9.130
45	9.089	9.095	9.098	9.100	9.101	9.101	9.102
50	9.062	9.069	9.072	9.074	9.075	9.076	9.036
55	9.035	9.042	9.047	9.049	9.051	9.052	9.052
60	9.008	9.018	9.023	9.026	9.027	9.028	9.029

① $m_2=1.8548m_1$。

表 6-23 三(羟甲基)-氨基甲烷(m_1)和盐酸(m_2)[①]溶液的 p($a_H\gamma_{Cl}$)值

I/mol·kg⁻¹	0.01	0.02	0.03	0.04	0.05	0.06	0.07	0.08	0.09	0.10
温度/℃ \ m_1/mol·kg⁻¹	0.02016	0.04032	0.06047	0.08063	0.10079	0.12094	0.14110	0.16026	0.18142	0.2016
0	8.946	8.981	9.004	9.021	9.035	9.049	9.061	9.071	9.081	9.090
5	8.777	8.809	8.834	8.851	8.864	8.877	8.890	8.901	8.911	8.922
10	8.614	8.649	8.673	8.690	8.704	8.718	8.730	8.741	8.752	8.762
15	8.461	8.493	8.518	8.537	8.552	8.566	8.578	8.588	8.598	8.607
20	8.135	8.345	8.370	8.390	8.405	8.419	8.431	8.441	8.451	8.460
25	8.176	8.207	8.232	8.251	8.266	8.280	8.292	8.302	8.312	8.321
30	8.037	8.069	8.095	8.114	8.129	8.142	8.153	8.164	8.175	8.186
35	7.907	7.936	7.961	7.982	7.998	8.012	8.023	8.035	8.046	8.056
40	7.781	7.811	7.836	7.857	7.872	7.885	7.896	7.908	7.920	7.931
45	7.660	7.691	7.715	7.735	7.750	7.764	7.776	7.788	7.800	7.811
50	7.543	7.574	7.599	7.618	7.633	7.647	7.660	7.672	7.684	7.694

① $m_2=0.4961m_1$。

表 6-24 4-氨基吡啶(m_1)和盐酸(m_2)[①]溶液的 p($a_H\gamma_{Cl}$)值

I/mol·kg⁻¹	0.02	0.03	0.04	0.05	0.06	0.07	0.08	0.09	0.10
温度/℃ \ m_1/mol·kg⁻¹	0.04031	0.06046	0.08061	0.10077	0.12092	0.14107	0.16122	0.18138	0.2015
0	9.992	10.016	10.037	10.056	10.072	10.085	10.096	10.107	10.118
5	9.825	9.850	9.872	9.890	9.906	9.919	9.931	9.942	9.953
10	9.668	9.694	9.716	9.735	9.750	9.763	9.774	9.785	9.796
15	9.519	9.543	9.565	9.582	9.597	9.610	9.623	9.634	9.645
20	9.375	9.399	9.419	9.437	9.453	9.466	9.477	9.488	9.499
25	9.236	9.259	9.279	9.297	9.313	9.326	9.338	9.348	9.358
30	9.103	9.125	9.145	9.162	9.177	9.190	9.202	9.212	9.223
35	8.970	8.993	9.013	9.031	9.046	9.058	9.070	9.081	9.091
40	8.842	8.864	8.885	8.904	8.920	8.933	8.945	8.955	8.964
45	8.717	8.741	8.763	8.783	8.799	8.813	8.824	8.834	8.844
50	8.603	8.624	8.646	8.666	8.682	8.694	8.705	8.716	8.727

① $m_2=0.4962m_1$。

表 6-25 氨基乙醇(m_1)和盐酸(m_2)[①]溶液的 p($a_H\gamma_{Cl}$)值

I/mol·kg⁻¹	0.010	0.015	0.02	0.025	0.03	0.04	0.05	0.06	0.07	0.08
温度/℃ \ m_1/mol·kg⁻¹	0.02	0.03	0.04	0.05	0.06	0.08	0.10	0.12	0.14	0.16
0	10.390	10.412	10.429	10.443	10.456	10.476	10.492	10.506	10.519	10.531
5	10.219	10.241	10.258	10.272	10.283	10.301	10.318	10.333	10.349	10.357
10	10.054	10.074	10.091	10.105	10.117	10.137	10.153	10.167	10.179	10.191
15	9.892	9.911	9.928	9.943	9.955	9.976	9.992	10.005	10.017	10.029
20	9.735	9.756	9.775	9.790	9.802	9.821	9.836	9.850	9.861	9.872
25	9.590	9.612	9.629	9.643	9.654	9.673	9.690	9.704	9.717	9.729
30	9.441	9.461	9.480	9.495	9.507	9.527	9.544	9.558	9.570	9.580
35	9.300	9.320	9.338	9.353	9.366	9.387	9.404	9.418	9.429	9.439
40	9.163	9.182	9.199	9.215	9.229	9.251	9.268	9.282	9.294	9.303
45	9.033	9.052	9.067	9.082	9.096	9.119	9.138	9.151	9.162	9.173
50	8.903	8.920	8.937	8.953	8.969	8.993	9.010	9.023	9.034	9.045

① $m_2=0.5000m_1$。

表 6-26 氢氧化钙(m)溶液的 $p(a_H\gamma_{Cl})^0$ 值

m/mol · kg^{-1}	0.015		0.0175		0.02		0.0203(25℃饱和液)	
温度/℃	I/mol · kg^{-1}	$p(a_H\gamma_{Cl})^0$	I/mol · kg^{-1}	$p(a_H\gamma_{Cl})^0$	I/mol · kg^{-1}	$p(a_H\gamma_{Cl})^0$	I/mol · kg^{-1}	$p(a_H\gamma_{Cl})^0$
0	0.040	13.386	0.047	13.449	0.053	13.504	0.054	13.510
5	0.039	13.161	0.046	13.226	0.052	13.285	0.053	13.291
10	0.039	12.958	0.045	13.024	0.051	13.082	0.051	13.088
15	0.038	12.769	0.045	12.832	0.051	12.887	0.050	12.893
20	0.038	12.584	0.044	12.649	0.050	12.706	0.050	12.712
25	0.037	12.414	0.043	12.477	0.049	12.531	0.049	12.537
30	0.037	12.250	0.043	12.317	0.049	12.375	0.049	12.381
35	0.037	12.095	0.043	12.158	0.048	12.213	0.048	12.219
40	0.036	11.954	0.042	12.012	0.048	12.064	0.048	12.070
45	0.036	11.809	0.042	11.871	0.047	11.920	0.048	11.926
50	0.036	11.674	0.042	11.735	0.047	11.786	0.047	11.790
55	0.035	11.545	0.041	11.603	0.046	11.654	0.047	11.661
60	0.035	11.418	0.041	11.480	0.046	11.534	0.047	11.540

(二) 标准缓冲溶液的 pH_S 值

表 6-27 列出 9 个标准缓冲液的 pH_S 值,其中 7 个作为 pH 标度的主要标准;柠檬酸二氢钾和碳酸氢钠缓冲液是测定生物对象时 pH 的主要标准;草酸三氢钾和氢氧化钙缓冲液是次级标准,因为在低的和高的 pH 时,pH 电池的液接电位变化不定,所以在电位法测定中不能作为主要标准来用。表 6-28 是对表 6-27 的一补充说明;表 6-29 是 IUPAC 推荐标准缓冲溶液;表 6-30 是英国的标准缓冲溶液。

表 6-27 美国国家标准局缓冲溶液的 pH_S 值(0～95℃)[4a]

温度/℃	次级标准 0.05 mol · kg^{-1} 草酸三氢钾	主要标准							次级标准 饱和氢氧化钙 (25℃)
		饱和酒石酸氢钾 (25℃)	0.05mol · kg^{-1} 柠檬酸二氢钾	0.05mol · kg^{-1}邻苯二甲酸氢钾	0.025 mol · kg^{-1} 磷酸二氢钾 0.025 mol · kg^{-1} 磷酸氢二钠	0.008695 mol · kg^{-1} 磷酸二氢钾 0.03043 mol · kg^{-1} 磷酸氢二钠	0.01mol · kg^{-1} 硼砂	0.025 mol · kg^{-1} 碳酸氢钠 0.025 mol · kg^{-1} 碳酸钠	
0	1.666	—	3.863	4.003	6.984	7.534	9.464	10.317	13.423
5	1.668	—	3.840	3.999	6.951	7.500	9.395	10.245	13.207
10	1.670	—	3.820	3.998	6.923	7.472	9.332	10.179	13.003
15	1.672	—	3.802	3.999	6.900	7.448	9.276	10.118	12.810
20	1.675	—	3.788	4.002	6.881	7.429	9.225	10.062	12.627
25	1.679	3.557	3.776	4.008	6.865	7.413	9.180	10.012	12.454
30	1.683	3.552	3.766	4.015	6.853	7.400	9.139	9.966	12.289
35	1.688	3.549	3.759	4.024	6.844	7.389	9.102	9.925	12.133
38	1.691	3.548	3.755	4.030	6.840	7.384	9.081	9.903	12.043
40	1.694	3.547	3.753	4.035	6.838	7.380	9.068	9.889	11.984
45	1.700	3.547	3.750	4.047	6.834	7.373	9.038	9.856	11.841
50	1.707	3.549	3.749	4.060	6.833	7.367	9.011	9.828	11.705
55	1.715	3.554	—	4.075	6.834	—	8.985	—	11.574
60	1.723	3.560	—	4.091	6.836	—	8.962		11.449
70	1.743	3.580	—	4.126	6.845	—	8.921		
80	1.766	3.609	—	4.164	6.859	—	8.885		—
90	1.792	3.650	—	4.205	6.877	—	8.850	—	—
95	1.806	3.674	—	4.227	6.886	—	8.833	—	—

表 6-28　标准缓冲溶液的组成和性质

溶　液	m/mol·kg^{-1}	ρ/g·ml^{-1}	c/mol·L^{-1}	溶　质	m/g·L^{-1}①	稀释值 $\Delta pH_{1/2}$	缓冲容量 $d n/dpH_a$	温度系数 $\partial pH_a/\partial t$
草酸三氢钾	0.05	1.0032	0.04962	$KH_3(C_2O_4)_2\cdot 2H_2O$	12.61	+0.186	0.070	+0.001
酒石酸氢钾	0.0341	1.0036	0.034	$KHC_4H_4O_6$	25℃饱和液	+0.049	0.027	−0.0014
柠檬酸二氢钾	0.05	1.0029	0.04958	$KH_2C_6H_5O_7$	11.41	+0.024	0.034	−0.0022
邻苯二甲酸氢钾	0.05	1.0017	0.04958	$KHC_8H_4O_4$	10.12	+0.052	0.016	+0.0012
磷酸盐(1+1)	0.025	1.0028	0.02490	KH_2PO_4	3.388	+0.080	0.029	−0.0028
	0.025		0.02490	Na_2HPO_4	3.533			
磷酸盐(1+3.5)	0.008695	1.0020	0.008665	KH_2PO_4	1.179	+0.070	0.016	−0.0028
	0.03043		0.03032	Na_2HPO_4	4.302			
硼砂	0.01	0.9996	0.009971	$Na_2B_4O_7\cdot 10H_2O$	3.80	+0.01	0.020	−0.0082
碳酸盐	0.025	1.0013	0.02492	$NaHCO_3$	2.092	+0.079	0.029	−0.0096
	0.025		0.02492	Na_2CO_3	2.640			
氢氧化钙	0.0203	0.9991	0.02025	$Ca(OH)_2$	25℃饱和液	−0.28	0.09	−0.033

① 每升缓冲溶液中物质的质量(在空气中)。

表 6-29　IUPAC 推荐的标准缓冲溶液的 pH_S 值①[15]

缓冲溶液	S	PS	S	PS	PS RVS	S	S	PS	PS	PS	PS
T/℃	$KH_3C_4O_8$ 0.05 mol·L^{-1}	KHtart sat25℃	KHtart 0.01 mol·L^{-1}	KH_2cit 0.05 mol·L^{-1}	KHpht 0.05 mol·L^{-1}	CH_3COOH 0.1mol·L^{-1}+CH_3COONa 0.1 mol·L^{-1}	CH_3COOH 0.01mol·L^{-1}+CH_3COONa 0.01 mol·L^{-1}	KH_2PO_4 0.025 mol·L^{-1} + Na_2HPO_4 0.025 mol·L^{-1}	KH_2PO_4 0.008695 mol·L^{-1}+Na_2HPO_4 0.03043 mol·L^{-1}	$Na_2B_4O_7$ 0.01 mol·L^{-1}	$NaHCO_3$ 0.025 mol·L^{-1} + Na_2CO_3 0.025 mol·L^{-1}
0			3.711	3.863	4.000	4.683	4.737	6.984	7.534	9.464	10.317
5			3.691	3.840	3.998	4.673	4.730	6.954	7.500	9.395	10.245
10	1.670		3.672	3.820	3.997	4.665	4.725	6.923	7.472	9.332	10.179
15	1.672		3.656	3.802	3.998	4.656	4.722	6.900	7.448	9.276	10.118
20	1.675		3.647	3.788	4.001	4.656	4.720	6.881	7.429	9.225	10.062
25	1.679	3.557	3.637	3.773	4.005	4.654	4.720	6.865	7.413	9.180	10.012
30	1.683	3.552	3.633	3.766	4.001	4.654	4.722	6.853	7.400	9.139	9.966
35		3.549	3.630	3.759	4.018			6.844	7.389	9.102	9.926
37	1.691	3.548		3.756	4.022			6.841	7.386	9.088	9.910
40	1.694	3.547	3.630	3.754	4.027	4.660	4.730	6.838	7.380	9.068	9.989
50	1.707	3.549	3.640	3.749	4.050	4.675	4.745	6.833	7.367	9.011	9.828
60	1.723	3.560	3.654		4.080	4.684	4.768	6.836		8.962	
70	1.743	3.580			4.116			6.845		8.921	
80	1.766	3.610			4.159			6.859		8.884	
90	2.44	3.650			4.21			6.876		8.850	
95	2.49	3.674			4.24			6.886		8.833	

① S 为次级标准缓冲溶液;PS 为主要标准缓冲溶液;RVS 为参比值标准;sat 为饱和状态;KHtart 为酒石酸氢钾;KH_2cit 为柠檬酸二氢钾;KHpht 为邻苯二甲酸氢钾。

表 6-30 根据英国标准方法确定的缓冲溶液的 pH_s 值

规定 15℃ 时 0.05mol·L^{-1}邻苯二甲酸氢钾溶液的 pH 值为 4.000，其他标准都以此为据。

温度/℃	0.05 mol·L^{-1} 四草酸钾	酒石酸氢钾 25℃，饱和	0.05 mol·L^{-1} 邻苯二甲酸氢钾	0.1 mol·L^{-1} HOAc，0.1 mol·L^{-1} NaOAc	0.025 mol·L^{-1} KH_2PO_4，0.025 mol·L^{-1} Na_2HPO_4	0.01 mol·L^{-1} 硼砂	0.025 mol·L^{-1} $NaHCO_3$ 0.025 mol·L^{-1} Na_2CO_3
0	1.639		4.011	4.684	6.973	9.464	10.284
5	1.642		4.005	4.665	6.953	9.395	10.220
10	1.643		4.001	4.656	6.916	9.333	10.158
15	1.645		4.000	4.660	6.893	9.277	10.101
20	1.646		4.001	4.646	6.873	9.227	10.046
25	1.647	3.556	4.005	4.644	6.856	9.181	9.995
30	1.648	3.550	4.011	4.644	6.844	9.141	9.948
35	1.651	3.547	4.020	4.648	6.843	9.106	9.906
40	1.653	3.546	4.031	4.655	6.827	9.074	9.869
45	1.658	3.549	4.045	4.663	6.825	9.047	9.837
50	1.665	3.554	4.061	4.674	6.826	9.023	9.811
55	1.672	3.563	4.080	4.689	6.830	9.002	
60	1.672	3.564	4.091	4.695	6.827	8.974	

（三）标准缓冲溶液对试剂的要求

（1）草酸三氢钾［$KH_3(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$］ 含有两个结晶水，在室温时相当稳定，超过60℃就失水。若纯度不够，可用蒸馏水重结晶精制，晶体在 10℃ 析出，58℃ 干燥备用。

（2）酒石酸氢钾（$KHC_4H_4O_6$） 纯度达不到要求时，可用蒸馏水重结晶，用 25℃ 恒温装置配成饱和溶液，使用时除去未溶固体，否则产生误差。如果长期备用，需加百里酚防霉。

（3）邻苯二甲酸氢钾（$KHC_8H_4O_4$） 如需精制，在 20℃ 以上析出晶体，得无结晶水的晶体。在 110℃ 干燥至质量恒定后使用。

（4）磷酸盐 KH_2PO_4 可用蒸馏水重结晶精制，在 110℃ 干燥后使用。Na_2HPO_4 易吸水，使用前，应在（110～130)℃ 干燥 2h，并迅速称量。从水中析出的晶体为 $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$，先在空气中干燥成 $Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$，然后再在 130℃ 干燥后使用。

（5）硼砂($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$) 可用蒸馏水重结晶精制，以保证有 10 个结晶水，应在60℃以下析出晶体，晶体用冰冷过的水，乙醇和乙醚洗涤。在空气中干燥。为了使晶体具有一定的组成可与饱和溴化钙溶液共同放在密闭器皿中贮存。

（6）碳酸盐（Na_2CO_3，$NaHCO_3$） 主要标准级碳酸钠在 250℃ 干燥 90min，放在有氯化钙干燥剂的密闭容器内保存。试剂级碳酸氢钠放在分子筛干燥剂的密闭容器内，在室温下干燥两天。进行库仑分析，Na_2CO_3 含量在 99.97%，$NaHCO_3$ 含量在 99.95%。

（7）氢氧化钙［$Ca(OH)_2$］ 在准确的工作中，于 1000℃ 锻烧碳酸钙，得氧化钙。将氧化钙或氢氧化钙溶于 25℃ 的水，振摇数分钟，将固体过滤，所得溶液备用。

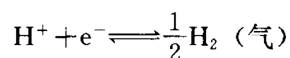
（8）柠檬酸二氢钾（$KH_2C_6H_5O_7$） 1mol 无水细粒柠檬酸，溶于 80ml 的热水，用已在205℃干燥过的试剂级无水碳酸钾中和，进行重结晶，重结晶进行库仑分析含量在 99.999%。

三、指示电极

电位法测定溶液 pH 值，常用的指示电极有以下四种。

（一）氢电极

一片约一平方 cm 的铂片，将一段短铂丝，一端焊在铂片上，另一端封入外径 5mm，长 8cm 的玻璃管的末端，接上电极引线，装上电极支架，通过电解涂上铂黑即成铂黑电极，当铂黑电极浸入氢气饱和的溶液中即成气体氢电极，电极上的反应：



$$H^+ + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}H_2\ (气)$$

$$E_H = E_H^0 + \frac{RT}{F}\ln\frac{a_H}{\sqrt{p_{H_2}}}$$

式中 a_H 表示溶液中氢离子活度，p_{H_2} 表示溶液上氢气的分压，其他符号具有一般意义。氢电极测得的电位是溶液上氢气分压的函数，因此含氢电极电池的电动势，通常是要校正到 101325kPa（760mmHg）[1] 氢的分压，表 7-31 是压力计读数（95.99～103.32）kPa [（720～775）mmHg]，氢电极校正值（ΔE），单位为 mV（0～95℃）。如果氢电极是电池的负极（在 pH 测定中氢电极总是负极），电池的电动势是随氢分压增加而增加的，所以校正值是加到所观察到的电动势上。氢电极除在水溶液中使用外，还可用于乙醇和冰乙酸中。在下述情况不能使用：

（1）溶液中含氧化剂如 O_2、CrO_4^{2-}、Fe^{3+} 等；

（2）溶液中含在电极表面上被还原析出的金属如 Ag、Hg、Cu、Pb、Cd、Tl 及还原作用强的物质如肼、甲醛等；

（3）含吸附性物质的溶液如 CN^-、溴、硫的化合物，胶状杂质、蛋白质等。

镀铂黑方法。称取 1.6g 铂片，用热浓硝酸清洗、水洗、干燥，剪成碎片使之完全溶于王水。在水浴上蒸干，残渣加 20ml 浓盐酸、蒸干，重复两次，最后一次蒸至干燥前停止，残渣即为六水铂氯酸（$H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$），溶于 100ml 蒸馏水中，加 5mg 三水乙酸铅，溶液为含 $0.035g \cdot ml^{-1}$ 铂氯酸和 $0.05mg \cdot ml^{-1}$ 乙酸铅。大铂片做阳极，事先制备好的镀铂黑的铂电极为阴极，通电流 $30mA \cdot cm^{-2}$，电解 5min 即成。

（二）玻璃电极

新的玻璃电极在使用前要在水中或稀的缓冲液（pH＝4～10 之间）中浸（12～24）h，当不用时，最好保持在蒸馏水中。pH 灵敏玻璃膜浸在水或溶液中要受到腐蚀，这种腐蚀因 pH 升高或温度升高而加速。浸在溶液中的玻璃电极，温度变化时总效应为

$$dE/dT = dE^0/dT + 0.1984\lg a_H + 0.01984T\,d(\lg a_H)/dT$$

式中　dE^0/dT —电极的标准电位温度系数；

$0.1984\lg a_H$——能斯特（Nernst）方程式斜率项的温度系数；

$.01984Td(\lg a_H)/dT$——溶液的温度系数。

可见温度除了影响电极系数外，还对电极的耐用性和电阻等发生影响，所以大多数玻璃电极只能在一定的温度和 pH 值范围内使用。

玻璃电极的技术要求和测定方法如下：

（1）玻璃电极的梯度，即每个单位 pH 值的电动势的增量，

$$梯度 = (E_1 - E_2)/(pH_1 - pH_2)$$

式中 E_1、E_2 为两种缓冲液的电动势，pH_1、pH_2 为选用的两种主要标准缓冲液的 pH 值。其梯

[1] 1mmHg＝133.32Pa。

表 6-31 氢电极校正值（ΔE/mV）[1]

压力计读数 p/mmHg[2]	0~95°C 的 ΔE 校正值/mV																			
	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	65	70	75	80	85	90	95
720	0.71	0.76	0.82	0.89	0.99	1.13	1.30	1.52	1.81	2.18	2.67	3.30	4.12	5.18	6.60	8.51	11.17	15.06	21.35	34.56
725	0.63	0.67	0.73	0.81	0.91	1.03	1.20	1.42	1.71	2.08	2.56	3.18	3.99	5.05	6.45	8.34	10.96	14.79	20.95	33.66
730	0.55	0.59	0.65	0.72	0.82	0.94	1.11	1.32	1.61	1.97	2.45	3.06	3.87	4.91	6.30	8.17	10.76	14.53	20.57	32.81
735	0.47	0.51	0.56	0.63	0.73	0.85	1.02	1.23	1.51	1.87	2.34	2.95	3.74	4.78	6.15	8.00	10.56	14.27	20.19	32.01
740	0.39	0.43	0.48	0.55	0.64	0.76	0.92	1.13	1.41	1.77	2.23	2.83	3.62	4.65	6.01	7.83	10.36	14.01	19.82	31.24
745	0.31	0.34	0.39	0.46	0.55	0.67	0.83	1.04	1.31	1.66	2.12	2.72	3.50	4.52	5.86	7.67	10.16	13.77	19.46	30.51
6	0.29	0.33	0.38	0.45	0.53	0.65	0.81	1.02	1.29	1.64	2.10	2.70	3.48	4.49	5.83	7.63	10.12	13.72	19.39	30.37
7	0.28	0.31	0.36	0.43	0.52	0.63	0.76	1.00	1.27	1.62	2.08	2.68	3.45	4.46	5.80	7.60	10.08	13.67	19.31	30.23
8	0.26	0.30	0.34	0.41	0.50	0.62	0.78	0.98	1.25	1.60	2.06	2.65	3.43	4.44	5.77	7.57	10.04	13.62	19.24	30.09
9	0.24	0.28	0.33	0.40	0.48	0.60	0.76	0.96	1.23	1.58	2.04	2.63	3.40	4.41	5.74	7.54	10.00	13.57	19.17	29.95
750	0.23	0.26	0.31	0.38	0.47	0.58	0.74	0.94	1.21	1.56	2.02	2.61	3.38	4.39	5.72	7.50	9.96	13.52	19.10	29.81
1	0.21	0.25	0.30	0.36	0.45	0.57	0.72	0.92	1.19	1.54	2.00	2.58	3.35	4.36	5.69	7.47	9.93	13.47	19.03	29.68
2	0.20	0.23	0.28	0.34	0.43	0.55	0.70	0.90	1.17	1.52	1.97	2.55	3.33	4.33	5.66	7.44	9.89	13.42	18.96	29.54
3	0.18	0.22	0.26	0.33	0.42	0.53	0.68	0.89	1.15	1.50	1.95	2.53	3.30	4.31	5.63	7.40	9.85	13.37	18.90	29.41
4	0.16	0.22	0.24	0.31	0.40	0.51	0.67	0.87	1.13	1.38	1.93	2.51	3.28	4.28	5.60	7.37	9.81	13.33	18.83	29.28
755	0.15	0.18	0.23	0.29	0.38	0.49	0.64	0.85	1.12	1.46	1.91	2.49	3.25	4.26	5.57	7.34	9.77	13.28	18.76	29.14
6	0.13	0.17	0.21	0.28	0.36	0.48	0.63	0.83	1.10	1.44	1.89	2.47	3.23	4.23	5.55	7.31	9.74	13.23	18.69	29.01
7	0.12	0.15	0.20	0.26	0.35	0.46	0.61	0.81	1.08	1.42	1.87	2.45	3.20	4.20	5.52	7.28	9.70	13.18	18.62	28.88
8	0.11	0.14	0.18	0.24	0.33	0.44	0.59	0.79	1.06	1.40	1.85	2.42	3.18	4.18	5.49	7.24	9.66	13.13	18.56	28.76
9	0.09	0.12	0.16	0.23	0.31	0.42	0.58	0.78	1.04	1.48	1.83	2.40	3.17	4.16	5.46	7.21	9.62	13.09	18.49	28.63
760	0.07	0.10	0.15	0.21	0.30	0.41	0.56	0.76	1.02	1.36	1.79	2.39	3.14	4.13	5.43	7.18	9.58	13.04	18.41	28.50
1	0.06	0.09	0.13	0.20	0.28	0.39	0.54	0.74	1.00	1.34	1.77	2.36	3.12	4.10	5.40	7.15	9.55	12.99	18.35	28.38
2	0.04	0.07	0.12	0.18	0.26	0.37	0.52	0.72	0.98	1.32	1.76	2.34	3.09	4.08	5.38	7.12	9.51	12.95	18.29	28.25
3	0.03	0.06	0.10	0.16	0.24	0.36	0.50	0.70	0.96	1.30	1.74	2.32	3.07	4.05	5.35	7.08	9.47	12.90	18.22	28.13
4	0.0	0.04	0.08	0.15	0.23	0.34	0.49	0.69	0.94	1.28	1.72	2.30	3.05	4.03	5.32	7.05	9.44	12.85	18.16	28.00
765	−0.01	0.02	0.07	0.13	0.21	0.32	0.47	0.67	0.92	1.26	1.70	2.28	3.02	4.00	5.29	7.02	9.40	12.80	18.09	27.89
6	−0.02	0.01	0.05	0.11	0.19	0.31	0.45	0.65	0.91	1.24	1.68	2.26	3.00	3.98	5.26	6.99	9.36	12.76	18.03	27.76
7	−0.04	−0.01	0.04	0.10	0.18	0.29	0.43	0.63	0.89	1.22	1.66	2.23	2.98	3.95	5.24	6.96	9.32	12.71	17.96	27.64
8	−0.05	−0.02	0.02	0.08	0.16	0.27	0.42	0.61	0.87	1.20	1.64	2.21	2.95	3.93	5.21	6.93	9.29	12.66	17.90	27.53
9	−0.07	−0.04	0.00	0.06	0.14	0.26	0.40	0.59	0.85	1.18	1.62	2.19	2.93	3.90	5.18	6.90	9.25	12.62	17.83	27.41
770	−0.08	−0.05	−0.01	0.05	0.13	0.24	0.38	0.57	0.83	1.16	1.60	2.17	2.91	3.88	5.16	6.87	9.21	12.57	17.77	27.29
1	0.10	0.07	−0.03	0.03	0.11	0.22	0.36	0.56	0.81	1.14	1.58	2.14	2.88	3.85	5.13	6.84	9.18	12.53	17.70	27.17
2	−0.11	−0.08	−0.04	0.01	0.09	0.20	0.34	0.54	0.79	1.12	1.56	2.12	2.86	3.83	5.10	6.80	9.14	12.48	17.64	27.06
3	−0.13	−0.10	−0.06	0.00	0.08	0.19	0.32	0.52	0.77	1.10	1.54	2.10	2.84	3.80	5.07	6.77	9.10	12.44	17.58	26.95
4	−0.14	−0.11	−0.08	−0.02	0.06	0.17	0.31	0.50	0.75	1.09	1.52	2.08	2.81	3.78	5.04	6.74	9.07	12.39	17.51	26.83
775	−0.16	−0.13	−0.09	−0.04	0.04	0.15	0.29	0.48	0.74	1.07	1.50	2.06	2.78	3.75	5.02	6.71	9.03	12.35	17.45	26.72

① 因大气压变化对于氢电极的校正值（ΔE/mV）。

② 1mmHg = 133.32Pa。

度应满足下式：

$$梯度 \geq 58.2 \times (273+t)/298$$

式中 t 为以℃为单位的温度数值。梯度的单位是毫伏/pH。测定方法，按电极的使用温度范围，取上下极限温度（±2℃）及常温电极取［(25±2)℃］，或高温电极取［(60±2)℃］三点与标准甘汞电极配对，分别测量主要标准缓冲液 pH=1.679，pH=4.008，pH=6.865，pH=9.180 时的电动势，代入梯度公式计算。测量时用的电位差计精度不能低于 0.1mV，输入阻抗在 $10^{12}\Omega$ 以上，被测溶液与标准溶液温差在 0.5℃以内，电极插入溶液后 3min 读数。甘汞电极在室温。

（2）电极的碱误差应符合表 6-32 规定。测定方法：常温电极取温度在（25±0.5)℃、高温电极取温度在(60±0.5)℃，与标准甘汞电极配对，按电极的 pH 范围，分别测量 pH=9.180（主要标准缓冲液）与 pH=12(0.01mol·L^{-1} NaOH)或 pH=9.180 与 pH=13(0.1mol·L^{-1} NaOH)或与 pH=14(1mol·L^{-1} NaOH)两种溶液的电动势差，其误差应符合表 6-33 中规定值。测定时甘汞电极在室温。

表 6-32 玻璃电极的碱误差

电极 pH 范围	常温玻璃电极			高温玻璃电极	
	试验 pH 范围	允许误差 E/mV	试验温度/℃	允许误差 E/mV	试验温度/℃
1～12	9～12	≤6	25±0.5	≤10	60±0.5
1～13	9～13	≤10	25±0.5	≤15	60±0.5
1～14	9～14	≤14	25±0.5	≤20	60±0.5

（3）电极的重现性误差应不大于 0.015pH。测定方法是在温度为（25±2)℃分别测定 pH=4.008和 pH=9.180 两种主要标准缓冲液的电动势，电极浸入溶液后 3min 读数，重复三次，其最大偏差不应大于 0.015pH。

（4）将常温电极浸入温度为（25±0.5)℃或高温电极为（60±0.5)℃的溶液中，其电动势在 15min 内变化不超过 0.01～0.02 个 pH 单位。测定方法是将电极和甘汞电极同时浸入 pH=4.008 标准缓冲液中，3min 后读电动势值，然后每隔 15min 后读数，两次读数之差不应超过（0.01～0.02）pH 单位。

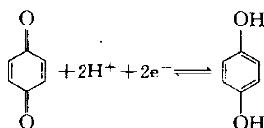
（5）玻璃电极的内阻，当温度在（25±2)℃时，一般用电极≤$70\times10^{6}\Omega$，广用 pH 值电极≤$150\times10^{6}\Omega$，高温 pH 电极≤$500\times10^{6}\Omega$。电极引出线与屏蔽层的绝缘电阻在温度（25±5)℃时应大于内阻最大极限值的 1000 倍。电极球泡应承受 1kgf 的平面单点压力。

玻璃电极的表面要保持清洁，如玷污了，把电极球泡浸到 6mol·L^{-1} HCl 中，然后用水冲洗除去表面污物，用 70%的酒精能除有机膜污物。

用玻璃电极测定 pH 之前，仪器（pH 计等）必须用主要标准缓冲液进行校正。其方法是选用一个主要标准缓冲液 pH 值最接近被测定溶液的 pH 值，校正仪器，使仪器标准化。再选定另一个主要标准缓冲液测定其 pH 值，观察测定的 pH 值与已知值是否符合，正常的玻璃电极允许的偏差在±0.02pH 以内。

（三）氢醌电极

氢醌电极是由惰性金属铂或金浸于氢醌饱和溶液，其电极反应为



在 25℃ 时，测得其标准电位为：0.69992V 及 0.69961V（平均值为 0.69976V）（相对于氢电极）。在离子强度较低时，氢醌电极的标准电位与温度关系为

$$\{E_{氢醌}\}_V=0.69976+0.00074(25-t)$$

式中 t 为以℃ 为单位的温度值。氢醌电极的标准电位（对 NHE）见表 6-33。

表 6-33　氢醌电极标准电位（对 NHE）

θ/℃	E^0/V	θ/℃	E^0/V	θ/℃	E^0/V
0	0.71798	15	0.70709	30	0.69607
5	0.71437	20	0.70343	35	0.69237
10	0.71073	25	0.69976	40	0.68865

氢醌电极是用一片清洁光亮的铂片或金片浸到醌和氢醌的等分子的饱和溶液中即成，氢醌可用市售的分析纯试剂，如纯度不够，在 70℃ 的微酸性蒸馏水重结晶。由于氢醌电极易制备，电位很快达到平衡，电阻低等优点，应用较广，但要注意以下几点：

（1）只能应用于 pH 低于 8 的溶液，pH 在 8 以上作为弱酸的氢醌开始解离或被氧化成醌，引起误差。

（2）当溶液中有强氧化性或还原性物质如重铬酸盐，高锰酸盐，二价锡，亚硫酸盐，硫代硫酸盐等会引起醌和氢醌的比例变化而产生误差。同时也不能用于硼酸盐的测定。

（3）有中性盐时，要产生“盐误差”，因盐对氢醌和醌的活度系数影响不同。“盐误差”的大小几乎与中性盐的浓度成正比。若盐的浓度为 c/mol·L^{-1}，则“盐误差（ΔpH）”为

$$\Delta pH=ac$$

式中 a 表示盐误差常数，盐误差常数见表 6-34。

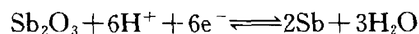
表 6-34　盐误差常数

化合物	a	化合物	a	化合物	a
$LiCl$	−0.0353	KCl	−0.0372	$MgCl_2$	−0.0314
Li_2SO_4	+0.0269	K_2SO_4	+0.0238	$MgSO_4$	+0.0206
$NaCl$	−0.0413	HCl	−0.0616	$CaCl_2$	−0.0367
Na_2SO_4	+0.0227	H_2SO_4	−0.0314	$BaCl_2$	−0.0438

在离子强度低于 0.5mol·kg^{-1}溶液中，盐误差不超过 0.03 个 pH 单位。

（四）锑电极

锑-氧化锑电极是由纯锑在空气中灼烧而成，其电极反应



$$Sb_2O_3+6H^++6e^-\rightleftharpoons 2Sb+3H_2O$$

其电位与溶液中氢离子活度关系：

$$E_{sb}=E^0_{sb}+\frac{RT}{F}\ln a_H$$

锑电极可用于测定 pH＝2～8 之间溶液。它能应用于氰化物，亚硫酸盐和乙醇水溶液，但不能用于草酸盐。酒石酸盐、柠檬酸盐和铜离子存在的溶液中。用锑电极测定 pH 误差在±0.2 个 pH 单位只能用于粗略的测定中。

四、非水溶剂介质中的酸度

在非水或混合溶剂中的 pH 值定义为

$$pH_X^* = pH_S^* + \frac{(E_X - E_S)F}{2.303RT}$$

这里标准值 pH_S^* 是由缓冲溶液给定的，如表 6-35 所示。甲醇-水溶剂和乙醇-水溶剂中部分缓冲溶液的 pH^* 值收集在表 6-36，表 6-37。在具有液体接界的电池中 pH 数值的应用很大程度上依赖于所使用的参比电极。而此电极中盐桥溶液的溶剂与缓冲溶液的溶剂应相同。

表 6-35 50%甲醇-水中标准缓冲溶液的 pH_S^* 值[13]①

温度/℃	0.05mol·kg⁻¹ HOAc 0.05mol·kg⁻¹ NaOAc 0.05mol·kg⁻¹ NaCl	0.05mol·kg⁻¹ NaHSuc 0.05mol·kg⁻¹ NaCl	0.02mol·kg⁻¹ Na_2HPO_4 0.02mol·kg⁻¹ KH_2PO_4 0.02mol·kg⁻¹ NaCl	0.05mol·kg⁻¹ TRIS 0.05mol·kg⁻¹ TRISHCl	0.06mol·kg⁻¹ AmPy 0.06mol·kg⁻¹ AmPyHCl
10	5.518	5.720	7.937	8.436	9.116
15	5.506	5.697	7.917	8.277	8.968
20	5.498	5.680	7.898	8.128	8.829
25	5.493	5.666	7.884	7.985	8.695
30	5.493	5.656	7.872	7.850	8.570
35	5.496	5.650	7.863	7.720	8.446
40	5.502	5.648	7.858	7.599	8.332

① OAc 为乙酸根；Suc 为琥珀酸根；TRIS 为三羟甲基甲胺；TRISH 为三羟甲基甲胺盐酸；AmPy 为 4-氨基吡啶；AmPy-HCl 为 4-氨基吡啶盐酸。

表 6-36 25℃ 时甲醇-水溶剂和乙醇-水溶剂中标准缓冲溶液的 pH_S^* 值

（不包括液体接界电势）

溶剂组成 甲醇（乙醇）φ/%	0.01mol·kg⁻¹ $H_2C_2O_4$, 0.01mol·kg⁻¹ $NH_4HC_2O_4$	0.01mol·kg⁻¹ H_2Suc①, 0.01mol·kg⁻¹ LiHSuc	0.01mol·kg⁻¹ HSal① 0.01mol·kg⁻¹ LiSal
甲醇-水溶剂			
0	2.15	4.12	
10	2.19	4.30	
20	2.25	4.48	
30	2.30	4.67	
40	2.38	4.87	
50	2.47	5.07	
60	2.58	5.30	
70	2.76	5.57	
80	3.13	6.01	
90	3.73	6.73	
92	3.90	6.92	
94	4.10	7.13	
96	4.39	7.43	
98	4.84	7.89	
99	5.20	8.23	
100	5.79	8.75	7.53
乙醇-水溶剂			
0	2.15	4.12	
30	2.32	4.70	
50	2.51	5.07	
71.9	2.98	5.71	
100			8.32

① Suc 琥珀酸根；Sal 水杨酸根。

表 6-37 水-有机溶剂中 0.05mol·kg^{-1}邻苯二甲酸氢钾标准缓冲溶液的 pH_s^* 值

有机溶剂		有机溶剂在水中的质量分数										
		5%	10%	15%	20%	30%	40%	50%	64%	70%	80%	84.2%
甲醇	x[1] / θ/℃		0.0588		0.1232			0.3599	0.4999			0.7498
	10		4.254		4.490			5.151	5.488			6.254
	25		4.243		4.468			5.125	5.472			6.232
	40		4.257		4.472			5.127	5.482			6.237
	δ[2]		±0.003		±0.003			±0.003	±0.003			±0.003
乙醇	x / θ/℃		0.0416		0.0891		0.2068			0.4771		
	−5		4.278		4.567		5.113			5.530		
	0		4.261		4.544		5.078			5.505		
	10		4.238		4.510		5.022			5.474		
	25		4.230		4.488		4.973			5.466		
	40		4.248		4.494		4.959			5.499		
	δ		±0.002		±0.002		±0.002			±0.002		
2-丙醇	x / θ/℃		0.0322			0.1139		0.2306		0.4116		
	15		4.259			4.881		5.247		5.510		
	25		4.249			4.850		5.210		5.522		
	35		4.253			4.834		5.189		5.548		
	45		4.270			4.833		5.182		5.584		
	δ		±0.002			±0.002		±0.003		±0.004		
1,2-乙醇	x / θ/℃		0.0312			0.1106		0.2250		0.4038		
	−10		—			4.441		4.845		—		
	−5		—			4.432		4.827		—		
	5		4.122			4.419		4.802		—		
	15		4.121			4.416		4.790		5.254		
	25		4.127			4.419		4.790		5.238		
	35		4.139			4.421		4.799		5.241		
	45		4.156			4.450		4.817		5.261		
	δ		±0.002			±0.002		±0.002		±0.002		
2-甲氧基乙醇	x / θ/℃				0.0559			0.1914			0.4864	
	−10				—			5.534			6.878	
	−5				4.546			—			—	
	0				4.526			5.470			6.819	
	10				4.515			5.422			6.757	
	25				4.505			5.380			6.715	
	35				4.508			—			6.716	
	37				—			5.363			—	
	45				4.514			—			—	
	δ				±0.003			±0.002			±0.003	
乙酰基乙腈	x / θ/℃	0.0226		0.0719		0.1583		0.3050		0.5059		
	15	4.163		4.533		5.001		5.456		6.159		
	25	4.166		4.533		5.000		5.461		6.194		
	35	4.178		4.542		5.008		5.475		6.236		
	δ	±0.005		±0.005		±0.005		±0.005		±0.005		

续表

有机溶剂		有机溶剂在水中的质量分数										
		5%	10%	15%	20%	30%	40%	50%	64%	70%	80%	84.2%
1,4-二氧环己烷	x / θ/℃		0.0222			0.0806		0.1697				
	15		4.330			5.034		5.779				
	25		4.329			5.015		5.782				
	35		4.337			5.007		5.783				
	45		4.355			5.008		5.783				
	δ		±0.002			±0.002		±0.002				
二甲基亚砜	x / θ/℃				0.0545	0.0899						
	−12				—	4.870						
	+25				4.471	4.761						
	δ				±0.002	±0.002						

① x 为相应有机溶剂的摩尔分数。

② δ 为总的标准误差。

氧化氘（重水）的酸度标准可以用于 pD 值的测量。除参比电极用氘气体电极外，pD_s 值（见表 6-38）的测定与 pH_s 值的测定十分类似。根据惯例，在各种温度下氘气体电极的电势都被认为是零。用玻璃电极在重水溶液中所测定的 pH 值（以水溶液中的 pH 标准为标准）与在同种溶液中的推测的或预计的 pD 值之间有恒定的 0.45±0.03 差异。表 6-39 是用于非水溶剂测定时的参比电极的电位。

表 6-38　用于重水中酸度测定的标准参比值 pD_s

温度/℃	0.05mol·kg^{-1}KD_2citrate①	0.025mol·kg^{-1} KD_2PO_4+ 0.025mol·kg^{-1} Na_2DPO_4	0.025mol·kg^{-1} $NaDCO_3$+ 0.025mol·kg Na_2CO_3
5	4.378	7.539	10.998
10	4.352	7.504	10.924
15	4.329	7.475	10.855
20	4.310	7.449	10.793
25	4.293	7.428	10.736
30	4.279	7.411	10.685
35	4.268	7.397	10.638
40	4.260	7.387	10.597
45	4.253	7.381	10.560
50	4.250	7.377	10.527

① citrate=柠檬酸根。

第三节　离子选择性电极

一、离子选择性电极的分类

离子选择性电极能以电极电位形式指示溶液中特定离子的活度，又有结构简单牢固，元件灵巧，灵敏度好，选择性高，响应速度快以及便于携带等特点。近年发展迅速，为统一命名，国际纯粹与应用化学联合会（简称 IUPAC）分析化学分会命名委员会，于 1994 年提出修改 1975 年推荐的有关离子选择电极名词意义及分类的建议（即 IUPAC Recommendation 1994）[6]。现按 1994 年推荐命名中有关部分摘编如下。

(一) 基本离子选择性电极

1. 晶体膜电极

晶体膜电极可以是均相的，也可以是多相的。它们都具有一个流动信号离子和一个相反信号的固定位置。

① 均相膜电极　由单一化合物或多种化合物(如 Ag_2S,AgI/Ag_2S)混合的晶体材料制成。

② 复相膜电极　由一种活性物质或多种活性物质的混合物与惰性材料，如硅橡胶或PVC，混合制成；或将它们放在疏水石墨或导电环氧树脂上而形成复相敏感膜。

2. 非晶体膜电极

在这类电极中，含有离子交换剂（可以是阳离子型或阴离子型），增塑性溶剂和不带电荷能增加选择性的物质与支持材料制成的离子选择电极膜。这个膜放在两个溶液之间，所用的支持物可以是大孔径的（如聚丙烯碳酸酯滤片、玻璃材料等）或是微孔（如干玻璃、PVC 类的惰性聚合材料）的材料，它能使离子交换剂和溶剂凝固成均相的混合物。因为在膜内有离子交换剂，所以这类电极呈现出 Nernst 响应。它分以下两类。

(1) 刚性、自支持物、基体膜电极　这类电极（如合成的交联高聚物或玻璃电极）的敏感膜是一薄片聚合物或一薄片玻璃。聚合物（如聚苯乙烯磺酸盐，磺化聚四氟乙烯，氨基聚氯乙烯）或玻璃的化学成分决定了膜的选择性。

(2) 荷电流动载体膜电极

① 荷正电疏水性载体膜电极。这类电极的膜是由荷正电疏水阳离子（如季铵盐或惰性过渡金属络合物取代盐类，例如 1,10-邻菲罗啉衍生物）的化合物，溶解在合适的有机溶剂中，结合在惰性支持物（如聚丙烯碳酸酯滤器或 PVC）上，所生成的膜，该膜对阴离子的活度的变化很灵敏。

② 荷负电的疏水性载体膜电极。这类电极的膜是由荷负电的疏水阴离子 [如$(RO)_2PO_2^-$类型，四-*p*-氯苯硼酸盐，二壬基萘磺酸盐] 的化合物溶解在合适的有机溶剂中和结合在惰性支持物（如聚丙烯碳酸酯滤器或 PVC）上而形成膜，该膜对阳离子的活度改变响应灵敏。

③ 中性（无电荷）载体膜电极。这类电极的膜是基于阳离子（如抗生素，大环化合物或多齿螯合剂）和阴离子（如有机锡化合物，羰基化合物和卟啉类）的分子络合剂溶液，在这种离子交换膜中，溶液对某些阴离子和阳离子有选择性且响应灵敏。

④ 疏水性离子对电极。是可塑性高聚物（如 PVC）的疏水性离子对电极，其中含有一个溶解的疏水离子对（如一种阳离子药物，例如阳离子四苯硼酸盐，或阴离子药物，例如四烷基铵盐的阴离子），对电解质池中的离子活度有 Nernst 响应。

(二) 化合物或多层膜离子选择性电极

1. 气敏电极

气敏电极的传感器是由一个指示电极、一个参比电极和一个用气体渗透膜或空隙与样品溶液分开的溶液薄膜所组成。中间溶液与进入的气体粒子（通过膜或空隙进入的）相互作用，使被测量的中间溶液的成分（如 H^+的活度）发生改变。其改变能用离子选择电极测量，并与样品的气体粒子分压成比例。

2. 酶底物电极

酶底物电极的敏感膜是在一个离子选择电极上覆盖一层酶，因为酶与有机物或无机物（称底物）作用产生一种有电极响应的物质。相反，在敏感膜上覆盖一层与酶起作用的底物也可组成酶底电极。这类酶电极可用于分析测试酶抑制剂的量等。

(三) 金属连结和全固态离子选择性电极

这类电极没有内部电解质溶液，它们的响应取决于离子和电子的导电性（混合导电体）。内参比电极被电子导体取代，如溴化物敏感膜 AgBr，可用 Ag 连结。在阴离子敏感膜上放上阳离子基团盐，用 Pt 连结。这种连结方法与通常惯用的电解质（内部填满溶液和外部试验溶液）连结膜的方法不同。

二、电位选择系数 $K_{A,B}^{pot}$

一个离子选择性电极和一个参比电极，用导线连结起来就是离子选择性电极电池，通常可写成：

外参比电极‖测试溶液|膜|内参比电极

或 外参比电极‖测试溶液|离子选择性电极

测量电池的电位（E），得

$$E=K+\frac{2.303RT}{Z_AF}\ln\left[a_A+K_{A,B}^{pot}a_B^{Z_A/Z_B}+K_{A,C}^{pot}a_C^{Z_A/Z_C}+\cdots\right] \tag{6-1}$$

式中 E——当测试液中变量是活度时，实验观测到的电池的电动势，V；

R——摩尔气体常数，其值等于 (8.31451±0.00070) $J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$；

T——热力学温度，K；

F——Faraday 常数，等于 $(9.6485309\pm0.0000029)\times10^4 C\cdot mol^{-1}$；

a_A、a_B、a_C——离子 A、B、C 的活度，离子 B 和 C 为干扰离子；

Z_A、Z_B、Z_C——离子 A、B、C 的电荷数（其值及符号由离子 A、B、C 决定）；

$K_{A,B}^{pot}$——电位选择系数，表示在试液中离子 B、C 对离子 A 的干扰程度；

K——包括指示电极的标准电位（$E^{0'}$）或零电位 E_{ISE}^0，参比电极的电位 E_{ref} 和液接电位 E_j，单位为 mV。

三、测定电位选择系数 $K_{A,B}^{pot}$ 的方法

1. 固定干扰法（FIM）

在含有固定活度 a_B 的干扰离子 B 的溶液中，改变主离子 A 的活度 a_A，与 A 离子选择电极和参比电极组成电池。测定电池的电动势 E，将测得的 E 与主离子活度 a_A 的对数作图（见图 6-1）。图的线性部分外推至水平线相交点的 a_A 值，用该值从式（6-2）计算 $K_{A,B}^{pot}$。

$$K_{A,B}^{pot}=\frac{a_A}{a_B^{Z_A/Z_B}} \tag{6-2}$$

2. 分别溶液法（SSM）Ⅰ——分别溶液等活度法

用离子选择电极和参比电极分别与只含离子 A 的活度 a_A（不含离子 B），另一个只含离子 B 的其活度 $a_B=a_A$（不含离子 A）的溶液组成电池，分别测量相应电池的电动势为 E_A 和 E_B（见图 6-2）。可从以下方程计算 $K_{A,B}^{pot}$：

$$E_A=E'+S\lg a_A \tag{6-3}$$

$$E_B=E'+S\lg K_{A,B}^{pot}a_B^{Z_A/Z_B} \tag{6-4}$$

$$S=\frac{2.303RT}{Z_AF}$$

当 $a_A=a_B$ 时，则

$$E_B - E_A = S \lg K_{A,B}^{pot} \cdot a_B^{Z_A/Z_B} - S \lg a_A$$

$$\lg K_{A,B}^{pot} = \frac{(E_B - E_A)}{S} + \left(1 + \frac{Z_A}{Z_B}\right) \lg a_A \tag{6-5}$$

该方法又称分别溶液等活度法。

3. 分别溶液法（SSM）Ⅱ——分别溶液等电位法

选择电极和参比电极分别与一个只含离子 A 的活度 a_A（不含离子 B）的溶液组成电池；另一个只含离子 B 的活度 a_B（不含离子 A）的溶液组成电池。调节两个电池的溶液浓度，使测量的电位相等。可从测得的相等电位的任意一对活度 a_A 和 a_B 来计算 $K_{A,B}^{pot}$。当 $E_A = E_B$ 时，从式（6-3）和式（6-4）得到：

$$K_{A,B}^{pot} = \frac{a_A}{a_B^{Z_A/Z_B}} \tag{6-6}$$

该法又称分别溶液等电位法。分别溶液法可用图解法求 $K_{A,B}^{pot}$，见图 6-2。

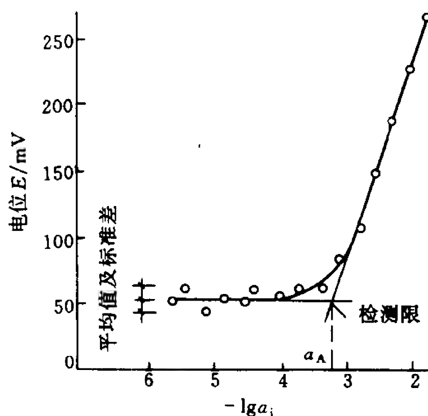


图 6-1 固定干扰法测定选择系数 $K_{A,B}^{pot}$

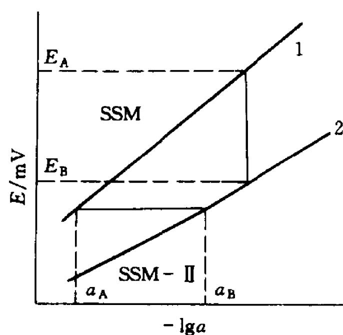


图 6-2 分别溶液法计算选择系数（$K_{A,B}^{pot}$）

1—A 离子响应曲线；2—B 离子响应曲线

四、离子选择性电极的分析测试方法

1. 直接指示法

根据能斯特方程设计的离子计等，利用标准溶液校正离子选择性电极后，就可以在仪器上直接测得试液中被测离子的 pX 值，则相应的被测离子（X）的活度或浓度就能得到。此法又称离子计法。

2. 直接计算法

直接计算法即先在一种标准溶液 c_s 中测量电池电动势 E_s，然后在待测溶液 c_x 中测量电池电动势 E_x，由两次测量的电动势得到：

$$E_x = E' + S \lg c_x \tag{6-7}$$

$$E_s = E' + S \lg c_s \tag{6-8}$$

$$E_x - E_s = \Delta E = S \lg \frac{c_x}{c_s}$$

则

$$c_x = c_s \cdot 10^{\Delta E/S} \tag{6-9}$$

此法要求被测离子的浓度要在电极响应的线性范围内；电极的斜率与理论值一致。为减少测定误差，可采用双标准法（c_{s_1}，c_{s_2}），即使被测离子的浓度在两种标准溶液浓度之间，然

后测量电池的电动势，则

$$c_x = c_{s_1} \cdot 10^{(E_x - E_{s_1})(\lg C_{s_2} - \lg c_{s_1})/(E_{s_2} - E_{s_1})}$$

如果取 $c_{s_2} = 10c_{s_1}$，则

$$c_x = c_{s_1} \cdot 10^{(E_x - E_{s_1})/(E_{s_2} - E_{s_1})} \tag{6-10}$$

3. 标准曲线法

配制一系列不同浓度的标准溶液，测出相对应的电池的电动势，用半对数坐标纸以 E-lg$a$ 作图得校正曲线，再测出未知液的电位值，从校正曲线上查出未知液的浓度。为了使标准溶液和被测溶液在测量中的 E^0 和液接电位（E_j）尽量保持恒定，力求两者组分一致，尽量减小误差。

4. 标准加入法

设试样溶液的浓度为 c_x，体积为 V_x 与离子选择性电极和参比电极组成电池，测得电动势为 E_1，则

$$E_1 = E' + S \lg c_x \tag{6-11}$$

然后向样品溶液中加入浓度为 c_s，体积为 V_s 的标准溶液后，在相同条件下测量电池的电动势 E_2，则

$$E_2 = E' + S \lg \frac{c_x V_x + c_s V_s}{V_x + V_s} \tag{6-12}$$

因为 $V_s \ll V_x$，$c_s \gg c_x$，在测量时是用同一支离子选择性电极，故 E' 相等。则

$$E_2 - E_2 = \Delta E = S \lg \frac{c_x V_x - c_s V_s}{c_x (V_x + V_s)}$$

$$\frac{\Delta E}{S} = \lg \frac{c_x V_x + c_s V_s}{c_x V_x} \tag{6-13}$$

$$c_x = \frac{c_s V_s}{V_x} (10^{\Delta E/S} - 1)^{-1} \tag{6-14a}$$

设

$$\Delta c = \frac{c_s V_s}{V_x}$$

则

$$c_x = \Delta c (10^{\Delta E/S} - 1)^{-1} \tag{6-14b}$$

式中 S 为电极的斜率，由实验测得。

5. 样品加入法

此法操作步骤正好与标准加入法相反，即离子选择性电极和参比电极先在标准溶液中测量出电池电动势 E_1，然后测量加入被测试样后的电动势 E_2，则

$$E_1 = E' + S \lg c_s$$

$$E_2 = E' + S \lg \frac{c_s V_s + c_x V_x}{V_s + V_x}$$

加入样品液前后的电动势之差。当 $V_s \gg V_x$ 时，则

$$c_x = \frac{V_s c_s}{V_x} (10^{\Delta E/S} - 1) \tag{6-15}$$

6. 格兰（Gran）作图法

格兰作图法的原理和实验操作步骤与标准加入法相似，是多次标准加入法。准确吸取体积为 V_x，浓度为 c_x 的被测试液，插入离子选择电极和参比电极组成电池，测量其电动势 E_1，然后向被测试液中准确加入浓度为 c_s 的标准溶液 V_s，并测量其电动势 E_2，再继续向被测试液

中加入体积为 V_{s_2}的标准溶液，测量其电动势 E_3。依此类推，测得若干个数据，可列出若干个方程，解联立方程，就可求得结果。

在未加入标准溶液时

$$E_1=E'+S\lg c_x \tag{6-16}$$

加入第一次标准溶液后

$$E_2=E'+S\lg\frac{c_xV_x+c_sV_{s_1}}{V_x+V_{s_1}} \tag{6-17}$$

加入第二次标准溶液后

$$E_3=E'+S\lg\frac{c_xV_x+c_s(V_{s_1}+V_{s_2})}{V_x+V_{s_1}+V_{s_2}} \tag{6-18}$$

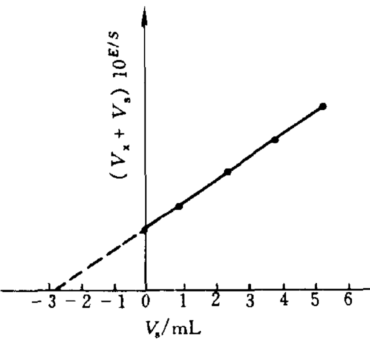


图 6-3 $(V_x+V_s)\ 10^{E/S}$与 V_s的函数关系图

同理可得，加入 n 次标准溶液后，得到 $n+1$ 个方程，解这些联立方程式，可求出被测离子的浓度 c_x。也可用作图法求解，而且方便。

将式（6-17）重排后得：

$$E+S\lg(V_x+V_s)=E'+S\lg(c_xV_x+c_sV_s)$$

取反对数，设 $K=10^{E'/S}$，则

$$(V_x+V_s)10^{E/S}=K(c_xV_x+c_sV_s) \tag{6-19}$$

以$(V_x+V_s)^{E_2/S}$对 V_s 作图（见图 6-3），得一直线，将直线外推至与 V_s 轴相交，得到：

$$(V_x+V_s)10^{E/S}=0=K(c_xV_x+c_sV_s)$$

则

$$c_x=-\frac{c_sV_s}{V_x}$$

从作图上求得$(-V_s)$即可得到 c_x。在实际工作中有一种专门为格兰作图法设计的半反对数坐标纸又称格氏作图纸，只要按作图纸的要求，进行作图即可方便的求得被测溶液的浓度。目前计算机已普及，用计算机处理实验数据。能达到测量和结果同时进行。

五、离子选择性电极在分析测试中的应用

离子选择性电极能直接测定液体试样，溶液的颜色和浊度一般也不影响测试结果。对复杂的样品无需预处理，只要调节溶液的 pH 值和离子强度就可以进行测定。近几年来在这一领域研究非常活跃，报道甚多。本节只能对一些常见的选择性电极作一简介，列在表 6-39 和表 6-40。有关酶电极的应用参见本书的第十二、十三章。

表 6-39　离子选择性电极在分析测试中的应用

电　极	膜材料	分析对象	测定浓度/mol·L⁻¹ (pH 值)	干扰离子（K_{ij}）	文献
氟电极	LaF_3-PrF_3	测定水质，尿，血，骨灰、电镀液，水泥，炉渣，黄铁矿，磷矿，大理石等中的 F^-，测定有机物硅酸乙酯中 Si（Ⅳ）	$(1\sim5)\times10^{-7}(5\sim7)$	Al^{3+}，Fe^{3+}，OH^-常见阳、阴离子不干扰	1
		头孢氨苄			2
		妥布霉素			3
		异烟肼，苯肼，丙卡巴肼			4
		喹啉	标准 $AgNO_3$ 滴定		

续表

电　极	膜材料	分析对象	测定浓度/mol·L⁻¹ (pH 值)	干扰离子 (K_{ij})	文献
氟电极	LaF_3-PrF_3	对乙酰基氨基酚，苯氧苯酚胺			5
		萘心安 ($C_{16}H_{21}NO_2$)			3
		肼屈嗪 ($C_8H_8O_4$)			4
		甘氨酸，组氨酸，半胱氨酸，赖氨酸，苯丙氨酸，色氨酸，酪氨酸			2
		半胱氨酸，苯丙氨酸，酪氨酸			6
氯电极	AgCl-Ag_2S	测定石油水质、土壤、铜锌电镀液，硅酸盐中微量Cl^-	$(1\sim5)\times10^{-5}$ (2.0～12.0)	NO_3^- (1.5×10^{-4}), HPO_4^{2-} (1×10^{-4}), SO_4^{2-} (6.6×10^{-5}), CN^- (2×10^{-2}), Br^- (4), I^- (200) S^{2-}, NH_4^+	—
	Hg_2Cl_2-橡胶-石墨	水中Cl^-	2.2×10^{-6} (<3)	NO_3^- (2.8×10^{-5}), SO_4^{2-} (5.5×10^{-4}), ClO_4^- (10^{-2}) SO_3^{2-} (8.7×10^{-1}), HSO_3^- (0.9), Ac^- (5.3×10^{-2}) Br^- (1.6×10^{-2})	—
溴电极	AgBr-Ag_2S	测定光色玻璃中Br^-	$(1\sim5)\times10^{-6}$ (2.0～11.0)	HPO_4^{2-} (1.6×10^{-4}), NO_3^- (3.8×10^{-4}), CO_3^{2-} (10^{-3}), SO_4^{2-} (1.5×10^{-4}), Cl^- (2.6×10^{-3}), I^- (2.6), CN^- (2.6) SCN^- (0.5), $S_2O_3^{2-}$ (2.7)	—
		维生素C，维生素H，维生素B_1，维生素B_6			7
		维生素H			8
		维生素B_1			9
		维生素B_6			
碘电极	AgI-Ag_2S	测定有机物中I^-，海带中I^-	$(1\sim5)\times10^{-7}$ (2.0～12.0)	NO_3^- (2×10^{-7}), HPO_4^{2-} (8.3×10^{-7}), SO_4^{2-} (7.2×10^{-7}), Cl^- (2.1×10^{-6}), Br^- (10^{-6}); S^{2-}, CN^-, Ag^+, Hg^{2+}都有干扰	—
		喹啉，可待因，阿托品	标准$AgNO_3$溶液滴定		
氰电极	AgI	测定工业废水中氰化物	$10^{-2}\sim10^{-6}$ (中性或碱性)	PO_4^{3-} (9×10^{-6}), NO_3^- (2×10^{-6}), SO_4^{2-} (4×10^{-6}), SO_3^{2-} (2×10^{-4}), F^- (4×10^{-7}), Cl^- (6×10^{-6}), Br^- (2×10^{-4}) I^- (2.0); S^{2-}, Hg^{2+}均干扰	10
硫电极	Ag_2S	测定工业废气中S^{2-}，二氧化钛中S^{2-}	$0.1\sim10^{-7}$ (2.0～12.0)	—	—
银电极	Ag_2S	测定电影制片厂废水中Ag^+	$1\sim10^{-6}$ (2.0～11.0)	要与硫电极分开使用	—
		氟尿嘧啶	用0.01mol·L⁻¹ $AgNO_3$标准溶液滴定		
汞电极	AgI	汞矿石，土壤中Hg^{2+}	$10^{-2}\sim10^{-6}$ (2.0～12.0)	Ag^+, Cl^-, Br^-, I^-, CN^-都有干扰。要与碘电极，氰电极分开使用	—
铜电极①	CuS-Ag_2S	测定镀铜液中Cu^{2+}，废水中Zn^{2+}的电位滴定	$0.1\sim10^{-7}$ (3.0～5.0)	Pb^{2+} (0.042), Cd^{2+} (0.316), Fe^{3+} (0.55), Bi^{3+} (1.137), Hg^{2+} (5.7×10^6), Ag^+ (2.7×10^7); S^2 干扰	—
镉电极	CuS-Ag_2S	—	$0.1\sim10^{-7}$ (3.0～10.0)	Hg^{2+}, Pb^{2+}, Ag^+, S^{2-}干扰	

续表

电　极	膜材料	分析对象	测定浓度/mol·L^{-1} (pH 值)	干扰离子 (K_{ij})	文献
铅电极	PbS-Ag_2S	废水中 SO_4^{2-}，Pb^{2+}	$(0.1\sim5)\times10^{-7}$，(3.0～6.0)	Mg^{2+} (4×10^{-6})，Ca^{2+} (5.5×10^{-6})，Sr^{2+} (4×10^{-6})，Ba^{2+} (1.6×10^{-6})，Co^{2+} (6.3×10^{-5})，Zn^{2+} (2×10^{-5})，Cd^{2+} (6×10^{7})，Ni^{2+} (4×10^{-2})，Cu^{2+} (10^{-6})，Mn^{2+} (10^{-5})，Fe^{2+} (2.7×10^{-5})，Fe^{3+} (2.7)	—
钠电极	玻璃	测定土壤、血中 Na^+	$(1\sim5)\times10^{-7}$，(2.0～12.0)	H^+ (20)，K^+ (0.03～0.05)	11
钾电极	玻璃	测定水质、血、水泥中 K^+	$(1\sim5)\times10^{-4}$ (3.0～10.0)	Na^+(0.1)，NH_4^+(0.2)	
硝酸根电极	季胺盐邻硝基苯十二烷醚液膜	测定水中 NO_3^-	$1\sim10^{-5}$，(2.5～10.0)	NO_2^- (4×10^{-2})，SO_4^{2-} $(<10^{-5})$，$S_2O_3^{2-}$ (2.1×10^{-4})，CO_3^{2-} (3.7×10^{-4})，Ac (2.7×10^{-4})，$H_2PO_4^-$ (2.9×10^{-4}) HPO_4^{2-} (1.4×10^{-4})，EDTA 二钠盐 (5.7×10^{-5})，柠檬酸根 (3.6×10^{-5})，酒石酸根 (1.3×10^{-5})，抗坏血酸根 (4.6×10^{-5})	11
氯电极	NR_4^+	—	$0.1\sim10^{-5}$，(2～11)	ClO_4^- (20)，I^- (10)，NO_3^-，Br^- (3)，SO_4^{2-} (0.2)，HCO_3^-，Ac^- (0.3)，F^- (0.1)	12
	次氯酸钙，3-壬基甲基氯酸钙，PVC	氯胺 T 中有效氯的测定	$10^{-2}\sim10^{-5}$，(6.0～9.0)	Br^- (0.3)，SO_4^{2} (0.15)，I^- (1.7×10^{-3})，PO_4^{3-} (1.2×10^{-2})，NO_3^- (2.7×10^{-3})	13
钾电极	PVC 膜	生物体中 K^+	$0.1\sim10^{-5}$，(3.5～10.5)	Li^+ (10^{-3})，Na^+ (4.4×10^{-3})，NH_4^+ (8.5×10^{-2})，Ca^{2+} (3×10^{-4})，Mg^{2+} (2×10^{-4})，Ba^{2+} (3.1×10^{-4})	14
钙电极	PVC 膜	生物体中 Ca^{2+}	$(0.1\sim5)\times10^{-6}$，(5.0～10.0)	Na^+ (4×10^{-3})，K^+ (4×10^{-3})，Mg^{2+} (4.5×10^{-3})，Ba^{2+} (10^{-2})，Sr^{2+} (1.2×10^{-2})，Pb^{2+} (10^{-2})，Cu^{2+} (10^{-2})	
聚氯乙烯膜电极（PVC 膜电极）	PVC，地昔帕明	地昔帕明	$10^{-2}\sim10^{-6}$	—	15
	PVC，米帕明	米帕明	$10^{-2}\sim10^{-6}$	—	16
	PVC，双环胺	双环胺	$2\times10^{-3}\sim2\times10^{-5}$	—	
苯酰胆碱[2]电极	PVC，DOP，直链烷基苯磺酸盐	测定有机磷农药	4×10^{-7}，(5～10)	Ca^{2+} (2.5×10^{-6})，K^+ (1.3×10^{-4})，Mg^{2+} (3.9×10^{-7})，Rb^+ (2.1×10^{-4})，Ba^{2+} (1.6×10^{-6})，Cs^+ (1.8×10^{-4})，Li (3.8×10^{-6})，NH_4^+ (5.1×10^{-4})，Na^+ (1.6×10^{-5})，胆碱 (6.1×10^{-4})	17
硼-苯羟乙酸电极	PVC，DOP，季铵盐	测定稀土合金、铝钛硼合金中的硼	6×10^{-6}，(3.5)	SO_4^{2+} (2×10^{-5})，$H_2PO_4^-$ (2.0×10^{-5})，Cl^- (1.1×10^{-3})，NO_3^- (1.9×10^{-3})，BF_4^- (3.3×10^{-2})，I^- (4.3×10^{-2})，ClO_4^- (2.1×10^{-1})	18
林可霉素电极[3]	PVC，邻苯二甲酸二丁酯，HTPB，林可霉素	盐酸林可霉素注射液	$(0.1\sim5)\times10^{-4}$	—	19

续表

电　极	膜材料	分析对象	测定浓度/mol·L^{-1} (pH值)	干扰离子（K_{ij}）	文献
流动载体膜电极	美芬噁酮，HTPB，2，4-二硝基苯辛醚	美芬噁酮	—	—	—
	甲氧氯普胺，HTPB，酞酸二丁酯	甲氧氯普胺	$0.1\sim10^{-5}$	—	20
	雷尼替丁，HTPB，DBP④	雷尼替丁	$3\times10^{-2}\sim3\times10^{-5}$	—	21
	三碘季铵酚，HTPB，DBP	三碘季铵酚	$10^{-2}\sim10^{-5}$	—	22
	泮库溴铵，HTPB，DBP	泮库溴铵	$10^{-2}\sim10^{-5}$	—	
	溴化丁二酰胆碱，HTPB，DBP	溴化丁二酰胆碱	$10^{-2}\sim10^{-5}$	—	
	氯化筒箭毒碱，HTPB，DBP	氯化筒箭毒碱	$10^{-2}\sim10^{-5}$	—	
	香草醛，腙，HTPB，癸二酸二辛酯	香草醛	$10^{-2}\sim4\times10^{-5}$	—	23
	小檗碱，叶绿素，HTPB，DOP	小檗碱	$10^{-2}\sim10^{-7}$	—	24
	氯喹，HTPB，DOP	氯喹	$0.1\sim10^{-5}$	—	
	噻嘧啶，HTPB，DOP	噻嘧啶	$0.01\sim10^{-5}$	—	25
	可卡因，HTPB，DOP	可卡因	$10^{-2}\sim10^{-5}$	—	26
	海洛因，HTPB，DOP	海洛因	$10^{-2}\sim10^{-5}$	—	27
	尼古丁，硝基苯，HTPB	尼古丁	$10^{-2}\sim10^{-5}$	—	28
	苯佐卡因，HTPB，DOP	苯佐卡因	$1.2\times10^{-2}\sim6.3\times10^{-6}$	—	29
	辛可卡因，HTPB，DOP	辛可卡因	$10^{-2}\sim4\times10^{-5}$	—	
	甲哌卡因，HTPB，DOP	甲哌卡因	$10^{-2}\sim5\times10^{-5}$	—	
	普鲁卡因，HTPB，DOP	普鲁卡因	$10^{-2}\sim4\times10^{-5}$	—	
	丁卡因，HTPB，DOP	丁卡因	$10^{-2}\sim4\times10^{-5}$	—	
	二苯环庚啶，HTPB，DOP	二苯环庚啶	$10^{-2}\sim8\times10^{-5}$	—	30
	地西泮，HTPB，DBP	地西泮	$10^{-2}\sim10^{-5}$	—	
	丙己君，HTPB，DOP	丙己君	$(0.1\sim2.5)\times10^{-3}$	—	31
	曲唑酮，四对氯苯硼，DOP	曲唑酮	$0.1\sim10^{-5}$	—	
	利多卡因，HTPB，DOP	利多卡因	$10^{-2}\sim10^{-4}$	—	32
	美西律，HTPB，DOP	美西律	$(0.1\sim1.5)\times10^{-5}$	—	33
	苯福林，HTPB，DOP	苯福林	$(0.1\sim1.5)\times10^{-4}$	—	

续表

电　极	膜材料	分析对象	测定浓度/mol·L^{-1} (pH 值)	干扰离子 (K_{ij})	文献
流动载体膜电极	异博定，HTPB，DOP	异博定	$(10^{-2}\sim5.7)\times10^{-6}$	—	34
	罂粟碱，HTPB，DBP	罂粟碱	$10^{-2}\sim10^{-5}$	—	35
	依沙维林，HTPB，DBP	依沙维林	$10^{-3}\sim10^{-5}$	—	
	阿地芬宁，HTPB，DOP	盐酸阿地芬宁	$3.0\times10^{-2}\sim1.5\times10^{-5}$	—	36
氨电极	0.01mol·L^{-1} NH_4Cl (pH > 11)，pH 电极为指示电极	测定废水，土壤中氨，有机氨	$0.1\sim10^{-5}$ (>11)	具有特效性	12
氢氰酸电极	$KAg(CN)_2$，pH = 6.88，KH_2PO_4-Na_2HPO_4 缓冲液，银电极	测定废水中氰化物	$10^{-3}\sim10^{-6}$ (<7)	具有特效性，S^{2-}有干扰，加 $Pb(Ac)_2$ 除去	
CO_2 电极	0.01mol·$L^{-1}$$NaHCO_3$，pH 玻璃电极	测定空气中 CO_2	$0.1\sim10^{-5}$ (<4)	具有特效性	
SO_2 电极	0.1 或 0.01 mol·L^{-1} $NaHSO_3$，pH 玻璃电极	测定水，空气中 SO_2	$0.1\sim10^{-6}$	具有特效性	
NO_2 电极	0.02mol·$L^{-1}$$NaNO_2$ 柠檬酸盐缓冲液，pH 玻璃电极	测定水，空气中 NO_2	$0.1\sim10^{-6}$	具有特效性	
Cl_2 电极	$NaHSO_4$ 缓冲液 pH 玻璃电极	测定空气中 Cl_2	$(0.1\sim5)\times10^{-3}$	具有特效性	

① 铜电极干扰离子所用值为 k_{ji}，而 k_{ji}为 k_{ij}的倒数。

② HTPB 为四苯硼酸。

③ DOP 为邻苯二甲酸二辛酯。

④ DBP 为邻苯二甲酸二丁酯。

本表参考文献：

1 邹翠英，李吉学，朱忠和. 化学传感器. 1995；15(2):136

2 Athanasiou-Malaki E，Koupparis M A. Anal chim Acta，1989；219：295

3 Athanasiou-Malaki E，Koupparis M A et al. Anal Chem，1989；16：1358

4 Athanasiou-Malaki E，Koupparis M A. Talanta，1989；36：431

5 Apostolakis J C，Georgiou C A，Koupparis M A. Analyst，1991；116：233

6 Katsu T，Kayamoto T，Fujita Y. Anal Chim Acta，1990；239：23

7 Halvatzis S A，Timotheou-Potamia M. Anal Chim Acta，1989；227：405

8 Kjellstrom T L，Bachas L G. Anal Chem，1989；61：1728

9 Guohua Zhang，Toshihjko Imato，Ishibashi N. Anal Chem，1990；62：1644

10 王国顺，施清照. 杭州大学学报，1983；10(4):495

11 罗伶，顾树春. 理化检验（化学分册）. 1991；27(5):280

12 闫锋，韩可沁编. 电化学分析. 沈阳：辽宁大学出版社，1994；101~116

13 唐祖明，郑纪山. 化学传感器. 1995；15(3):195

14 李吉学，倪水月，饶红. 化学传感器. 1995；15(2):85

15 徐台顺. 化学传感器. 1995；15(2):128

16 Takisawa N et al. J Chem Sec Faraday Trans，1988；84：3059

17 丰达明．化学传感器．1995；15(3)：189
18 丰达明．化学传感器．1995；15(3)：191
19 黄起伦，徐达峰，杜秀芳等．化学传感器．1995；15(2)：132
20 Diaz C，Vidal J G，Galban J et al. J Electroanal Chem，1989；19：295
21 汪乃兴，邓家祺等．分析化学．1991；19：1428
22 Aubeck R，Brauchle C，Hampp N，Anal Chim Acta，1990；238：405
23 Chan W H，Lee A W M，Wah-Ng A C et al. Analyst，1990；115：205
24 朱俊铣．分析化学．1989；17：817
25 Aubeek R，Hampp N. Anal Chim Acta，1992；39：257
26 Elnemma E M，Hamada M A et al. Talanta，1992；39：1329
27 Hassan Saad S M，Hamada M A. Analyst，1990；115：623
28 Hassan Saad S M，Elnemma E M. Analyst，1989；114：1033
29 Satake H，Miyata T，Kaneshian S. Bull Chem，Soc Jpn．1991；64：3029
30 Issa Y M，Rizk M S，Mohamed S S. Anal Lett，1992；25：1617
31 Zareh M，El-Sheikh R，Issa Y M et al. Anal Lett，1992；25：663
32 Shoukry A F，Issa M Y，Et-Sheik R. Microchem J，1988；37：299
33 冷宗周，胡效亚．分析化学．1989；17(9)：854
34 冷宗周，胡效亚．分析化学．1991；19：1301
35 Eppelsheim C，Aubeck R，Hampp N et al. Analyst，1991；116：1001
36 Issa Y M，Ibrahim H，Shoukry A F et al. Microchem J，1990；42：267

表 6-40 离子选择性微电极在分析测试中的应用[7]

电　极	膜组成 $w/\%$		尖端直径/μm	测定浓度/mol・L^{-1}（斜率/mV）	选择性（K_{ij}）	应　　用	文献
Ca 电极	ETH1001[1]	5.2	2.5	0.1～10^{-6}	Na^+，K^+（4×10^{-5}），Ca^{2+}（8×10^{-4}）	测定体液，线粒体悬液中 Ca^{2+}	1
	四苯硼四丁铵	2.1		(27.4)			
	邻硝基苯辛醚	78.7					
	PVC[2]	14.0					
Na 电极	ETH1097[3]	1.8	2	0.5～10^{-3}	K^+（5×10^{-2}），Ca^{2+}（5×10^{-3}）Mg^{2+}（6.3×10^{-4}）	测定血液、尿、唾液、汗水中的 Na^+	2
	四苯硼酸钠	0.5		(57.3)			
	癸二酸二丁酯	72.7					
	PVC	25.0					
K 电极	缬氨霉素	5.0	2.5	0.1～10^{-5}	Na^+（4×10^{-3}），Ca^{2+}（1.5×10^{-4}），Mg^{2+}（2×10^{-4}）	测定体液中 K^+	3～5
	四(对氯苯)硼钾	2.0		(58.2)			
	2,3-二甲基硝基苯	93.0					
Mg 电极	ETH5214[4]	10.0	5	(0.1～4)×10^{-4}	Na^+（0.1），K^+（0.12），Ca^{2+}（0.2）	测定体液中 Mg^{2+}	6
	四(对氯苯)硼钾	3.0		(28.0)			
	邻硝基苯辛醚	87.0					
Li 电极	ETH1810[5]	8.0	2.5	(0.1～5)×10^{-5}	Na^+（4×10^{-2}），K^+（0.015），Ca^{2+}（5×10^{-3}），Mg^{2+}（1.3×10^{-3}）	测定体液中 Li^+	7
	四(对氯苯)硼钾	1.0		(56.4)			
	2,3-二甲基硝基苯	91.0					

续表

电　极	膜组成 $w/\%$		尖端直径/μm	测定浓度/$mol \cdot L^{-1}$(斜率/mV)	选择性(K_{ij})	应　用	文献
pH 电极	三(正十二烷基)胺	10.0	1	10^{-2}～10^{-9} (56.7)	$Na^+(2\times10^{-10})$, $K^+(10^{-9})$	测定血清、体液的 pH 值	8
	四(对氯苯)硼钾	1.0					
	邻硝基苯辛醚	89.0					

① ETH1001 为 N'-二[11-(乙氧基羟基)十一烷基]-N,N'-4,5-四甲基-3,6-二噁辛基-1,8-二酰胺。

② PVC 为聚氯乙烯。

③ ETH1097 为 N,N'-双二苄基-3,6-二氧杂辛二酰胺。

④ ETH5214 为 N,N'-亚辛基双(N'-庚基-N'-甲基甲基丙二酰胺)。

⑤ ETH1810 为 N,N-环己基-N',N'-二异丁基顺环己烷-1,2-二酰胺。

本表参考文献：

1　漆德瑶，胡忠民．高等学校化学学报，1989，10(2):190

2　庄云龙，漆德瑶．分析化学，1985；13(1):34

3　Ammann D.，赵平三，Simon W. Neurosci. Lett.，1987；74：221

4　应大林，漆德瑶．上海工业大学学报，1986；7(3):28

5　漆德瑶，殷亚萍．化学传感器．1995；15(2):81

6　胡忠民，Buhrer T et al. Anal. Chem. 1989；61：574

7　庄云龙，漆德瑶．高等学校化学学报，1988；9(8):847

8　赵平三，Ammann D.，Pflugers Arch，1988；411：216

第四节　电位滴定法

电位滴定法是一种经典分析测试方法，自本世纪 60 年代以来离子选择电极的迅速发展，为电位滴定法提供了一批良好的指示电极，提高了方法的灵敏度和选择性，使电位滴定能用于表面活性剂及某些生物化学物质测定[16～20]。电位滴定在分析化学中的应用主要是沉淀滴定、氧化还原滴定、络合滴定及非水溶液中的滴定。后者在本手册第二分册中的"非水溶液滴定"一章作了介绍。本节主要叙述电位滴定法在前三者中的应用。

一、滴定终点的确定方法

1. 由滴定曲线确定终点

电位滴定曲线有 E-V、$\Delta E/\Delta V$-V 及 $\Delta E^2/\Delta^2 V$-V，用指示电极的电位（E）对滴定剂的体积（V）作图，得 S 形曲线，曲线突跃部分的转折点的体积为滴定终点。也可用曲线上各点的一级微商（$\Delta E/\Delta V$）代替 E 对滴定剂体积 V 作图，$\Delta E/\Delta V$ 极大处即为滴定终点。还可用二级微商 $\Delta E^2/\Delta^2 V$ 对滴定剂体积作图，在 $\Delta E^2/\Delta^2 V$ 等于零处为滴定终点。

现在有计算机控制的自动电位滴定仪可在 $\Delta E/\Delta V$ 的极大处或在 $\Delta E^2/\Delta^2 V$ 的零处为自动停止滴定，并能显示和打印测试结果。

2. 预设电位法

利用平衡常数通过理论计算或用待测物的标准溶液经实验测出终点电位。将此电位作为预设终点电位。当滴定到达这一预定电位时即停止滴定。

3. 格氏作图法

1952 年 G. Gran[8]推导出适合各类滴定的函数，称格氏函数（表 6-41）。此函数是 E 的反

对数，即被测离子或滴定剂的浓度。用格氏函数对加入滴定剂的体积（V）作图，得一直线，此法称为格氏作图。把直线外推交于横轴，交点的体积就是滴定终点的体积（V_e）。格氏作图使电位滴定的对数作图线性化。可避免在化学计量点附近因电位达到平衡慢，使滴定速度减慢，以及由于反应平衡常数较小而突跃不明显，难于确定终点的问题，还可提高准确度[9,10]。

表 6-41　格氏（Gran）函数

反应类型	格氏函数		注
1. 酸碱滴定	a 酸的一边	b 碱的一边	
① 强酸-强碱	$(V_0+V)10^{-pH}$	$(V_0+V)10^{pH}$	$-$pH 可换成 E/S
② 一元弱酸-强碱	$V\cdot 10^{-pH}$	$(V_0+V)10^{pH}$	pH 可换成 $-E/S$
③ 强酸-一元弱碱	$(V_0+V)10^{-pH}$	$V\cdot 10^{pH}$	
	a 计量点前	b 计量点后	
2. 沉淀滴定 xA+yB=AxBy			
① 电极响应于被测物 A	$(V_0+V)10^{E/S}$	$(V_0+V)10^{-xE/yS}$	E/S 可换成 $-$pA
② 电极响应于滴定剂 B	$(V_0+V)10^{-E/S\cdot y/x}$	$(V_0+V)10^{E/S}$	E/S 可换成 $-$pB
3. 络合滴定 xA+yB=AxBy			
① 电极响应于被测物 A	$(V_0+V)10^{E/S}$	$(V_0+V)^{1-1/y}\cdot 10^{-xE/yS}$	同沉淀滴定
② 电极响应于滴定剂 B	$(V_0+V)^{1-1/x}\cdot V^{1/x}\cdot 10^{-yE/xS}$	$(V_0+V)10^{E/S}$	
4. 氧化还原滴定			反应是 $n_B A+n_A B$ / $n_B A'+n_A B'$
①被测物 A 氧化	$V\cdot 10^{-n_A E/S}$	$10^{n_B E/S}$	同沉淀滴定
②被测物 B 还原	$V\cdot 10^{n_A E/S}$	$10^{-n_B E/S}$	

二、三参数法

用“三参数法”评价和处理电位滴定中的数据是山西大学潘景浩教授及其科研组首先提出[11,12]。该方法是指一般电位滴定曲线中的三个直线部分见图 6-4，外推相交的两个夹角 α 与 β（单位：度）和两交点相距的电位差值（ΔE，单位：V），然后按下式计算 σ：

$$\sigma=\Delta E\cdot\sqrt{\alpha\times\beta}$$

式中 σ 值反映了电位滴定曲线的突跃大小，敏锐性和曲线前后波折程度及完整性。σ 值通常在 0～50 之间，当 $\sigma<1$ 时，曲线没有明显的波折，不能用于分析测试；当 $\sigma>1$ 时，曲线有明显的波折，容易找到化学计量点；当 $\sigma>10$ 时，不仅曲线很好，而且该体系的滴定灵敏度可提高 1 个数量级以上。表 6-42 和表 6-43 是四苯硼钠和氯代十八烷基吡啶滴定药物和有机化合物的应用示例见表 6-44。

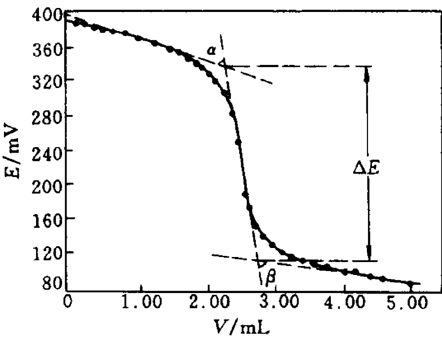


图 6-4　电位滴定曲线三参数示意图

表 6-42 四苯硼钠滴定某些药物[16]

NaTPB的浓度/mol·L^{-1}	5.0×10^{-3}				1.0×10^{-3}				1.0×10^{-4}				1.0×10^{-4}			
药物的浓度/mol·L^{-1}	5.0×10^{-3}				1.0×10^{-3}				1.0×10^{-4}				1.0×10^{-5}			
药物＼参数	ΔE/V	α/(°)	β/(°)	σ	ΔE/V	α/(°)	β/(°)	σ	ΔE/V	α/(°)	β/(°)	σ	ΔE/V	α/(°)	β/(°)	σ
亚甲蓝	0.450	80	76	35.1	0.320	83	73	21.9	0.235	73	66	16.6	0.185	62	54	10.7
黄连素	不完全溶解				0.310	71	81	24.0	0.220	73	72	15.9	0.170	53	49	8.7
盐酸赛庚啶	0.275	67	71	19.0	0.230	65	71	15.6	0.155	56	52	8.4	0.105	32	31	3.4
苯海索	0.225	61	66	14.3	0.190	57	65	11.6	0.130	53	55	7.0	0.800	18	18	1.1
盐酸苯海拉明	0.275	65	68	18.3	0.182	63	65	11.6	0.105	12	35	1.0				
乌头碱	0.250	60	73	16.5	0.125	53	59	7.0	0.075	23	25	1.8				
马钱子碱	0.170	63	66	10.9	0.125	56	65	7.0								
四咪唑	不完全溶解				0.105	50	46	5.0								
扑尔敏	0.180	56	62	10.6	0.098	45	36	3.9								
盐酸普鲁卡因	0.145	58	60	8.6	0.070	21	29	1.7								
盐酸氯胺酮	0.125	40	48	5.3												
维生素 B_6	0.100	37	37	3.7												
维生素 B_1	0.080	37	37	3.0												
克雷唑	不完全溶解				0.320	62	76	24.0	0.185	64	72	12.5	0.175	50	55	9.2
甲巯咪唑	0.190	52	69	11.4	0.140	53	62	8.0								
阿托品	0.135	38	55	6.2	0.093	32	36	3.2								
毒扁豆碱	0.158	64	48	5.2	0.095	31	32	3.0								
氨基比林	0.080	32	34	2.6												
咪唑	0.085	21	31	2.2												

表 6-43 1.0×10^{-5}mol·L^{-1}四苯硼钠（NaTPB）滴定有机物[17]

被滴定物	α/(°)	β/(°)	ΔE/V	σ	被滴定物	α/(°)	β/(°)	ΔE/V	σ
1.0×10^{-5}mol·L^{-1}季铵盐					氯代正辛基二甲苄铵	17	19	0.116	2.0
氯代十六烷基二甲基苄铵	71	74	0.431	31.2	**1.0×10^{-5}mol·L^{-1}碱性染料**				
氯代十八烷基二甲基苄铵	63	66	0.450	29.0	结晶紫	70	67	0.425	29.1
溴代十六烷基二甲基苄铵	60	62	0.460	28.1	灿烂绿	75	68	0.380	27.1
溴代十八烷基二甲基苄铵	55	58	0.470	26.5	乙基紫	51	55	0.490	26.0
氯代十八烷基吡啶	60	61	0.410	24.8	甲基紫	64	65	0.323	20.8
溴代十六烷基吡啶	68	66	0.365	24.5	维多利亚蓝	59	58	0.340	19.9
溴代十八烷基三甲基苄铵	68	68	0.345	23.5	丁基罗丹明 B	62	61	0.315	19.4
溴代十六烷基三甲基苄铵	67	68	0.325	21.9	硫酸耐尔蓝	64	63	0.300	19.0
溴代十四烷基吡啶	68	65	0.310	20.6	罗丹明 6G	54	60	0.330	18.8
氯代十六烷基吡啶	38	39	0.410	15.8	健那绿	50	51	0.360	18.2
氯代十二烷基吡啶	58	58	0.212	12.3	夜蓝	45	63	0.320	17.0
氯代十八烷基二甲基乙酸铵	48	58	0.210	11.7	孔雀石绿	59	58	0.280	16.4
氯代十六烷基二甲基乙酸铵	45	43	0.260	11.4	吖啶红 3B	37	62	0.245	11.7
氯代十四烷基三甲基铵	58	52	0.205	11.3	吖啶橙	40	46	0.185	7.9
溴代十八烷基二甲基乙酸铵	54	58	0.180	10.1	番红花红 T	34	41	0.180	6.7
溴代十六烷基二甲基乙酸铵	42	50	0.190	8.7	碱性品红	25	28	0.127	3.4
溴代正癸基吡啶	42	38	0.190	7.6	碘绿	19	18	0.110	2.0
氯代十二烷基三甲基铵	43	45	0.166	7.3					

表 6-44 氯代十八烷基吡啶（OPC）滴定有机物[18]

被滴定物	ΔE/V	α/（°）	β/（°）	σ
c(被滴物)$=1.0\times10^{-5}$mol·L^{-1}c(OPC)$=1.0\times10^{-4}$mol·L^{-1}				
四苯硼钠	0.334	71	57	21.2
刚果红	0.194	61	60	11.7
依来铬黑 A	0.205	74	37	10.7
橙红 Ⅳ	0.141	73	41	7.7
巨黄	0.127	60	61	7.7
橙红 Ⅰ	0.125	71	41	6.7
锥虫蓝	0.131	48	49	6.4
苄基橙	0.127	59	30	5.3
茜素黄 R	0.116	40	25	3.7
玫瑰红	0.126	29	27	3.5
依来铬紫 B	0.086	45	33	3.3
茜素红 S	0.114	35	23	3.2
甲基橙	0.077	44	30	2.8
苦味酸	0.070	21	14	1.2
苦酮酸	0.066	24	12	1.1
氯酚红	0.071	20	10	1.0
c(被滴物)$=1.0\times10^{-4}$mol·L^{-1},c(OPC)$=1.0\times10^{-4}$mol·L^{-1}				
百里酚蓝	0.113	71	46	6.5
酸性铬黑蓝	0.101	63	62	6.3
靛蓝胭脂红	0.083	60	62	5.1
溴氯酚蓝	0.078	59	38	3.7
溴酚蓝	0.083	40	41	3.4
铬变素 2B	0.068	38	28	3.2
氯酚蓝	0.063	27	24	1.6
c(被滴物)$=1.0\times10^{-4}$mol·L^{-1},c(OPC)$=1.0\times10^{-4}$mol·L^{-1}				
2-对苯磺基偶氮铬变酸	0.126	44	41	5.4
焦棓酚红	0.090	71	25	3.8
酸性曙红	0.113	28	24	2.9
依来铬花青 R	0.084	35	35	2.9
木素粉红	0.077	31	33	2.5
钙红钠	0.067	36	32	2.3
偶氮砷 I	0.057	30	25	1.6
c(被滴物)$=1.0\times10^{-4}$mol·L^{-1},c(OPC)$=1.0\times10^{-3}$mol·L^{-1}				
酸性偶氮红	0.057	66	48	3.2
二苯胺-4-磺酸钠	0.065	41	19	1.8
钛试剂	0.064	30	30	1.9
乙基黄原酸钾	0.084	28	10	1.4
橙红 G	0.063	33	16	1.4
品红酸	0.033	35	27	1.0

三、沉淀电位滴定法

大部分沉淀电位滴定法是以银、汞、铂为指示电极。确定终点典型的方法是滴加一个小体积的滴定剂而引起最大电位变化点就是终点（即滴定曲线的转折点）。但是，在不对称沉淀的情况下，要产生误差。确定终点的方法还有用二级微商来计算滴定终点，或用作图方法或反复测定终点电位。但是在滴定过程中必须注意溶液离子强度的变化，液接电位及指示电极表面的变化，否则就无法达到正确测定。在表 6-45 中只列出沉淀电位滴定法的大概步骤。最近几年的新应用见文献［19，20，21］。

表 6-45 沉淀电位滴定法的应用[19~21]

编号	被测物	试 剂	指示电极	沉淀式及 pK_{sp}	支持电解质，方法步骤	终点电位/(对SCE)，注意点
1	Ag^+	I^-	Ag	AgI, 16.07	0.01mol・$L^{-1}HNO_3$	+0.102V；Bi，Cd，Cu，Fe，Pb 和 Zn 能用 EDTA 隐蔽
2		硫代乙酰胺 (CH_3CSNH_2)	Ag(在 20% Na_2S 溶液中浸 3min)	Ag_2S, 48.8	缓冲液 pH5 (50 份 0.1mol・L^{-1}邻苯二甲酸氢钾 + 24 份 0.05mol・L^{-1} Na_2HPO_4 并含有 0.5g・L^{-1}百里酚)	用于照像材料的分析
3		0.05mol・L^{-1} 硫氰酸盐	Ag	AgSCN	在 pH5 NaAc-HAc 缓冲液中	+0.270V，能用于高铅青铜中银的测定
4	胺	Ag^+	Ag	$AgB(C_6H_5)_4$	酸性样品溶液中加入过量的 $NaB(C_6H_5)_4$，过滤用 50%丙酮洗涤沉淀，在滤液中和洗涤液中滴定过量的 $NaB(C_6H_5)_4$	—
5	AsO_4^{3-}	Ag^+	Ag	Ag_3AsO_4, 22.0	保持 pH 在 9，在滴定中如果需要可加入碱	—
6	Ba^{2+}	K_2CrO_4	Pt	$BaCrO_4$	用 30%水-乙醇溶液做溶剂，在 70℃滴定	完全除去酸，终点峰低，能测定 Pb^{2+}
7		SO_4^{2-}	$BaSO_4$ 膜电极	$BaSO_4$	—	—
8	Ba^{2+}	四苯硼钠聚乙二醇	铅离子选择电极	四苯硼钡沉淀	样品制成试样液，取 50ml 加 1%聚乙二醇每 1mgBa^{2+}加 1ml，用 KOH 调 pH=1.5~3.0，四苯硼钠标准液滴定	有 Pb^{2+}，Zr^{4+}，Fe^{3+}，Al^{3+} 等存在加 EDTA 消除近终点时，每加 0.1ml 滴定剂读一次电位，用一阶微商确定终点
9	Br^-	Ag^+	Ag	AgBr, 12.48	0.01mol・$L^{-1}HNO_3$	+0.195V
10		$Hg_2(NO_3)_2$	Hg	Hg_2Br_2 22.28	为预防水解，试剂应配成酸性溶液	ΔE 最大值，Hg 池或镀汞的金丝作指示电极
11	$C_2O_4^{2-}$	$Hg_2(NO_3)_2$	Hg	$Hg_2C_2O_4$	—	用加入过量草酸盐并用回滴的方法来测定 Ca、Cd、Pb 或 Sr
12	Ca^{2+}	$C_2O_4^{2-}$	$Ag/Ag_2C_2O_4$，CaC_2O_4，Ca^{2+}	CaC_2O_4	—	—
13	Cl^-	Ag^+	Ag	AgCl, 9.76	0.01mol・$L^{-1}HNO_3$	+0.270V
14		Ag^+	Ag	AgCl, 9.76	90%丙酮或 1,4-二氧六环	+0.250V，用于水质中氯离子的测定
15		$Hg_2(NO_3)_2$	Hg	Hg_2Cl_2, 17.96	试剂配在酸性溶液中	ΔE 最大值，汞池或镀汞金丝作指示电极
16	KBr 中 Cl^-	0.01mol・L^{-1} Ag^+	Ag	AgCl, 9.76	2.5g 样品加 350ml 水，加 25ml 浓 H_2SO_4，加过量的 0.1mol・L^{-1} $KMnO_4$ 煮沸，除尽 Br_2 再滴定 Cl^-	+0.270V
17	Cl^-，Br^- I^-连续测定	0.01mol・$L^{-1}Ag^+$	碘，氯离子选择电极	AgI AgBr AgCl	取 5ml 助焊剂（固体样品用乙醇溶解）加 10ml 水，1 滴 HNO_3 加 5ml 1,2-二氯乙烷萃取，振荡 1min，取水层，1 滴溴酚蓝用 NaOH 和 HNO_3 调 pH=4.0~5.0 加 5ml 电解质用 $AgNO_3$ 滴定	终点电位，用标准 I_3^-，Br^-，Cl^-液实验测定，$E_{I^-}=-250mV$，$E_{Br^-}=50mV$，$E_{Cl^-}=100mV$
18	在 Br^-，I^- 混合物中 Cl^-的测定	Ag^+	Ag	AgCl, 9.76	在 0.01mol・L^{-1} HNO_3 中含 0.05g・ml^{-1} $Ba(NO_3)_2$	测定 Cl^- +0.270V，按方法 8，19 可测定 Br^-，I^-
19	ClO_4^-	Ag^+	Ag	AgCl, 9.76	在样品中加 Al 和 Ti(Ⅳ)熔融，然后按方法 12	+0.270V
20	$Fe(CN)_6^{4-}$	Ag^+	Ag	$KAg_3[Fe(CN)_6]$，$Ag_4[Fe(CN)_6]$	—	得到 2 个电位突跃

续表

编号	被测物	试 剂	指示电极	沉淀式及 pK_{sp}	支持电解质，方法步骤	终点电位/（对SCE），注意点
21	I^-	Ag^+	Ag	AgI， 16.07	0.01mol·$L^{-1}HNO_3$	+0.102V，在中等浓度时，准确度 0.02%，好的能达到 5μg（I^-）/L
22		$HgCl_2$	Hg	HgI_2	—	+0.11V，Br^-和Cl^-浓度低于I^-，不干涉测定
23	K^+	Ag^+	Ag	$KB(C_6H_5)_4$	缓冲溶液pH4.5，可用离子交换方法除去卤素干涉	其他碱金属和有机碱也能滴定
24	Ni^{2+}	丁二酮酯	Pt 指示电极，炭棒为参比电极		取试液 10ml（约 5.0mgNi）加氨水（1+1）5ml，煮沸 10min 保持温度在 40℃左右，电极系统接入电位滴仪，滴入丁二酮肟	当电位仪指针偏转，电位上升，即到达终点 常见阳离子干扰，测定的最佳 pH=10.5
25	硫醇	0.01mol·L^{-1} $AgNO_3$ 酒精溶液	Ag	RSAg	样品在溶剂（由 13.7g NaAc·$3H_2O$+6ml 冰乙酸+500ml 甲醇，用苯稀至 1L 配成）中用氮去氧之后测定	硫存在时第一个转折点是硫（不准确），第二个转折点为硫醇
26		0.01mol·L^{-1} $AgNO_3$ 酒精溶液	Ag	Ag_2S，RSAg	溶剂为：13.7gNaAc·$3H_2O$+20ml 水+400ml 甲醇+400ml 异丙醇用苯稀至 1L，加样品，通氮气除去空气之后测定	S^{2-}存在，第一个转折点为S^{2-}，第二个转折点为硫醇
27	Pd^{2+}	氯代十六烷基吡啶（CPC）	铂片或钨棒		取一定量的 Pd（Ⅱ）试液用 NaOH 调节 pH=2.0～3.0 把电极系统接入电位滴定仪，用示波器指示终点，CPC 标准液滴定	此法是零电流示波电位滴定，终点时荧光屏上光点产生最大位移。固体试样经 800℃灼烧 40min，用王水浸洗过滤，除去金，滤液加 HCl 煮沸，冷却，定容 100ml，取该液 25ml 测定
28	Pb^{2+}	四苯硼钠（NaTPB）	BF_4^--PVC 膜电极		取 0.1g 铅矿样加 HCl 蒸干，加 10mlHNO_3（1+1）加热溶解，定容 100ml 取此液 2.0ml，加聚乙二醇（1%）5.0ml，释至 20ml，调节pH=2.0～3.0，用四苯硼钠标准液滴定	常见阳离子不干扰；NO_3^-（500mg），Cl^-（200 mg），SO_4^{2-}（30mg）不干扰 c(Pb)在(2.5～10)mg 用 0.1mol·L^{-1} NaTPB 滴定 c(Pb)在 2.5mg 以下用 0.02mol·L^{-1}NaTPB 滴定
29	PO_4^{3-}	Ag^+	Ag	Ag_3PO_4，20.8	—	—
30	S^{2-}	Ag^+	Ag	Ag_2S， 48.8	—	仅在浓溶液中
31			Hg	HgS	在浓的 NaOH 溶液中用 $HgCl_2$ 滴定，或电解产生 Hg（Ⅱ）测定 S^{2-}	—
32	SCN^-	$Hg(NO_3)_2$ 或 $Hg(ClO_4)_2$	Hg	$Hg(SCN)_2$	—	—
33		Ag^+	Ag	AgSCN，12.0	在 0.01mol·$L^{-1}HNO_3$ 含有 $Ba(NO_3)_2$ 减少吸附	+0.21V
34	Zn^{+1}	$K_4[Fe(CN)_6]$	Pt	$K_2Zn_3[Fe(CN_6)]_2$	pH=2～3，加 3～4 滴 1%的 $K_3[Fe(CN)_6]$	干涉离子能用 EDTA 消除

四、氧化还原电位滴定法

氧化还原电位滴定可用贵金属作指示电极进行滴定，一般用铂（Pt）和金（Au）丝作电极，贵金属指示电极在理论上仅仅起到转移电子的作用。强的氧化剂要氧化铂和金，使终点不明显或使终点电位不稳定。在强的还原剂溶液中如象亚铬溶液，使用铂电极也产生不正常现象。氢离子在铂表面催化还原，而使氢离子在较正的电位析出，汞电极没有这种不利情况，其终点的确定与沉淀电位滴定法相类似。氧化还原电位滴定法的应用见表 6-46。新近的发展见文献[22～27]。

表 6-46　氧化还原电位滴定法的应用[22~27]

编号	被测物	试　剂	支持电解质，方法步骤	终点电位/V（对 SCE）	注　意　点
1	As(Ⅲ)	Ce(Ⅳ)	4mol・L^{-1} HCl，少许 ICl	$\Delta E_{最大值}$	其他还原剂也能被测定
2	Au^{3+}	抗坏血酸	pH=1.6~3，50℃	$\Delta E_{最大值}$	Cu(Ⅱ)，Fe(Ⅲ)，Hg(Ⅱ)和 0.1mol・L^{-1} Cl^- 不干扰
3	Br^-	MnO_4^-	10ml 试液加 5ml10%KCN 加 10ml 浓 H_2SO_4 加 100ml 水	$\Delta E_{最大值}$	$2MnO_4^- + 11H^+ + 5Br^- + 5HCN \longrightarrow 2Mn^{2+} + 8H_2O + 5BrCN$
4	碳水化合物	Fe^{2+}	试液中加入 25.00ml 0.3mol・$L^{-1}K_2Cr_2O_7$，加 10ml 浓 H_2SO_4 搅动、放置、加 150ml 水，用亚铁标准液回滴过量的 $Cr_2O_7^{2-}$	$\Delta E_{最大值}$	其他很多有机物化合也起反应
5	Ce(Ⅲ)	$K_4[Fe(CN)_6]$或 $KMnO_4$	除去空气的试液中加入足量的 4mol・$L^{-1}K_2CO_3$ 使达到终点时保持 1.5mol・$L^{-1}K_2CO_3$	+0.04	能间接测定葡萄糖
6	Co(Ⅱ)	Fe(Ⅱ)	碱性溶液中用 $NaBiO_3$ 氧化试液煮沸，除去空气，加过量亚铁标准液和过量的 3mol・L^{-1} H_2SO_4，加 10ml 25% H_3PO_4 加过量准确体积的 $K_2Cr_2O_7$ 标准液，用亚铁标准液回滴	$\Delta E_{最大值}$	W(Ⅵ)不干扰
7	Co(Ⅱ)	$K_3[Fe(CN)_6]$	在 $(NH_4)_2SO_4$ 柠檬酸铵氨水溶液中加入过量的准确体积的 $K_3Fe(CN)_6$ 标准液，然后用硫酸钴标准液回滴	$\Delta E_{最大值}$	如果锰、钴共存时先测定锰
8	$Cr_2O_7^{2-}$	As(Ⅲ)	20%H_2SO_4	$\Delta E_{最大值}$	在钒（接着用亚铁滴定）和锰（对诱导反应要校正）存在下能测定钢中铬
9		Ti(Ⅲ)	10%H_2SO_4，隔绝空气	$\Delta E_{最大值}$	如果 Ti(Ⅲ)溶液中有 Fe，在滴定前样品溶液中加入过量的 Fe(Ⅱ)，[反应后生成Fe(Ⅲ)]
10	Cu(Ⅱ)	Cr(Ⅱ)	5mol・L^{-1} HCl，用 CO_2 除去空气，汞作指示电极	−0.1	测定锡基合金的推荐方法，能测定混合物中 Sb 和 Sn
11		Sn(Ⅱ)	4mol・L^{-1} NaBr + 0.3mol・L^{-1}HCl+0.2mol・$L^{-1}SnCl_4$，电解产生试剂进行滴定，溶液要除去空气	约−0.20	滴定反应产物 Cu(Ⅰ)，终点电位 E 随铜的浓度变化，1mg 铜±0.3%
12	Fe(Ⅱ)	$KMnO_4$	(0.2~1) mol・$L^{-1}H_2SO_4$，加入 H_3PO_4 能改善突跃	+1.09	酸度高时，能达到可逆滴定
13		$K_2Cr_2O_7$	0.5mol・$L^{-1}H_2SO_4$	$\Delta E_{最大值}$	达到稳定的电极电位
14		Ce(Ⅳ)	1mol・$L^{-1}H_2SO_4$	+0.95	终点电位决定于所用的酸及酸的浓度
15	$Fe(CN)_6^{4-}$	$K_2Cr_2O_7$	7%HCl，50℃	$\Delta E_{最大值}$	—
16	$H_2C_2O_4$	$KMnO_4$	(0.2~1)mol・$L^{-1}H_2SO_4$，70℃	$\Delta E_{最大值}$	—
17	H_2S	I_2	溶液 pH=6.5~7	$\Delta E_{最大值}$	—
18	H_2SO_3	$KMnO_4$	0.5mol・$L^{-1}H_2SO_4$，加过量的 $KMnO_4$ 标准液，再加过量的 KI 标准液，再回滴	$\Delta E_{最大值}$	—
19	I^-	$KMnO_4$	(0.1~0.25) mol・$L^{-1}H_2SO_4$	+1.0	溴化物和氯化物不干扰
20	Mn(Ⅱ)	$KMnO_4$	酸性样品溶液，加到 250ml 新配的 $Na_4P_2O_7$ 标准溶液中，pH 调到 5~7，滴定	+0.53 (pH6.0)	滴定特效，反应是 $MnO_4^- + 4Mn^{2+} + 8H^+ \longrightarrow 5Mn$(Ⅲ)络合物+$4H_2O$ 可用于锰矿中锰及锰盐的测定
21	Mn(Ⅱ)	Fe(Ⅱ)	含 (2~5) mol・$L^{-1}HNO_3$ 的 50ml 样品溶液，加入小部分 AgO 直到溶液变黑，用 1mol・L^{-1} H_2SO_4 稀释至 150ml 滴定	+1.3（或稍低）	第一个转折点 Ag(Ⅱ)，第二个转折点是 Mn，能以相似方法测定 Ce 和 Cr，钢中锰、铬、钒可联合测定
22	NO_3^-	Cr(Ⅱ)	25ml 样品溶液加 5ml 0.1 mol・L^{-1}Ti(Ⅳ)硫酸盐，做成含 0.5mol・$L^{-1}H_2SO_4$ 的溶液，加热至 (50±3)℃用氮气除去空气，迅速加入过量 (10~100)% $CrSO_4$ 标准溶液，放置，加入过量的除去空气的 Fe(Ⅲ)标准溶液，用 $CrSO_4$ 标准液滴定	+0.10	$8Cr^{2+} + NO_3^- + 10H^+ \longrightarrow 8Cr^{3+} + NH_4^+ + 3H_2O$ 进行空白校正

续表

编号	被测物	试剂	支持电解质，方法步骤	终点电位/V（对SCE）	注意点
23	Pt(Ⅳ)	Sn(Ⅱ)	4mol·L^{-1}NaBr+0.3mol·L^{-1}HCl+0.2mol·$L^{-1}$$SnCl_4$，除去空气，电解产生Sn(Ⅱ)，进行滴定	约−0.20	滴定反应生成Pt(Ⅱ)，正确度±5%，Ir、Pd和Rh稍有干扰
24	Sb(Ⅴ)	$KBrO_3$	含5%HCl的样品溶液加入过量的Ti(Ⅲ)标准液，立即加3滴3% $CuSO_4$溶液搅动，$KBrO_3$标准液滴定	+0.3～0.5 $\Delta E_{最大值}$	第一个转折点是过量还原剂；第二个转折点是Sb，在As(Ⅴ)存在下，Sb能测定，许多有机化合物也可用$KBrO_3$滴定
25	Ti(Ⅳ)	Cr(Ⅱ)	2mol·$L^{-1}$$H_2SO_4$，用$CO_2$除去空气，汞做指示电极	−0.30	如用铂做指示电极，先是Fe(Ⅲ)被测定，终点$E=+0.2$V
26	U	$KMnO_4$	10ml样品溶液，加40ml 2% H_2SO_4热至(80～90)℃用CO_2除去空气，通过Zn-Hg剂Jones还原器，在CO_2气氛中滴定	$\Delta E_{最大值}$	有两个转折点，第一个相当于U(Ⅲ)→U(Ⅳ)第二个相当于U(Ⅳ)→U(Ⅵ)，也能测定Fe和V
27	U(Ⅵ)	Ti(Ⅲ)	含酒石酸的1%～10% HCl样品溶液，加热至50℃用Ti(Ⅲ)标准液滴定或在Fe(Ⅱ)存在下滴定	$\Delta E_{最大值}$	酒石酸防止Ti(Ⅳ)沉淀
28	V	$KMnO_4$	1mol·$L^{-1}$$H_2SO_4$溶液，在Jones还原器中还原	+0.05 +0.44 +1.1	V(Ⅱ)→V(Ⅲ) V(Ⅲ)→V(Ⅳ) V(Ⅳ)→V(Ⅴ) 溶液要加热到70℃左右能较快达到稳定的终点电位，否则很慢

五、螯合电位滴定法

表6-47列出用EDTA电位滴定金属离子的条件，它能用于估计一个金属离子干扰其他金属离子测定的可能性，一般说，在pH=4～5.5或pH=8～10滴定的金属离子不干扰在pH2滴定的金属离子，碱土金属离子不干扰在pH=4～5.5滴定的金属离子。上述的滴定用约含10^{-6}mol·L^{-1}Hg(Ⅱ)-EDTA络合物存在下汞作为指示电极。不能有卤素、硫化物、氰化物以及能与一价或二价汞起反应的物质存在。以离子选择电极为指示电极的螯合电位滴定法见表参考文献[28～31]。

表6-47 EDTA螯合电位滴定金属离子的条件

pH	缓冲体系	方法步骤	测定的金属
2	HNO_3或$CH_2ClCOOH$	EDTA直接滴定	Bi，Hg(Ⅱ)，Th
4～5.5	乙酸或六亚甲基四氨	EDTA直接滴定	BiCd、Cu、Hg(Ⅱ)、La、Mn(Ⅱ)、Pb、稀土(Ⅲ)、Sc、V(Ⅳ)、Y、Zn
		加过量的EDTA标准液，用Cd、Cu、Hg(Ⅱ)、Pb或Zn标准液回滴	Al、Bi、Cd、Cr(Ⅲ)、Cu、Fe(Ⅱ)、Ga、Hf、Hg(Ⅱ)、In、La、Mn(Ⅱ)、Ni、Pb、稀土(Ⅲ)、Sc、Th、V(Ⅳ)、Y、Zn、Zr
8～10	NH_3，氨基乙醇或三氨基乙醇	EDTA直接滴定	Ca、Cd、Co、Cu、In、Mg、Ni、Pb、Zn
		加过量的EDTA标准液，用Ca、Cd、Cu、Mg或Zn标准液回滴	Bi、Cd、Ca、Co、Cu、Cr(Ⅲ)、Hg(Ⅱ)、La、Mg、Ni、Pb、稀土(Ⅲ)、Sc、Tl(Ⅲ)、Y、Zn
10	NH_3或氨基乙醇	EDTA直接滴定	Ba、Sr及在pH=8～10滴定的金属
		加过量的EDTA标准液，用Ca、Cd、Cu、Mg或Zn标准液回滴	Ba、Sr及在pH=8～10滴定的金属

表6-48金属离子螯合电位滴定如果没有特别说明为汞指示电极，溶液含约10^{-6}mol·

L^{-1}汞（Ⅱ）螯合物（即在终点前，每50ml溶液加一滴$10^{-3}mol \cdot L^{-1}Hg$（Ⅱ）-EDTA溶液)。EGTA表示乙二醇双（β-二氨基乙基）乙醚-N,N,N',N'-四乙酸。

表6-48 金属离子螯合电位滴定法应用

被测金属	螯合剂	编号	步骤及注意点
Al	EDTA	1	酸化10ml 0.1mol·$L^{-1}Al^{3+}$样品液，pH=1～2，煮沸，加15.00ml 0.1mol·L^{-1} EDTA标准液，加热，冷却，加NaAc-HAc缓冲液和Hg（Ⅱ）-EDTA，用Zn^{2+}标准液回滴
Ba	EDTA	1	在（15～25）ml≤0.05mol·$L^{-1}Ba^{2+}$溶液中，加入（10～25）ml氨性缓冲液（pH=9.5～10）和1ml 10^{-3}mol·L^{-1}Hg（Ⅱ）-EDTA，用氮除去空气，用（0.005～0.05）mol·L^{-1}EDTA标准液滴定
Bi	EDTA	1	加NH_3或HNO_3使pH为1.5，并用EDTA标准液滴定，用NH_4NO_3作盐桥，防止BiOCl沉淀
Ca	EDTA	1	在（15～25）ml≤0.05mol·$L^{-1}Ca^{2+}$溶液中，加（10～25）ml 0.5mol·$L^{-1}NH_3$缓冲液，并用（0.005～0.05）mol·L^{-1}EDTA标准液滴定
		2	在（15～25）ml≤0.05mol·$L^{-1}Ca^{2+}$溶液中加10ml 0.5mol·L^{-1}三乙醇胺缓冲液（pH8.5）用EDTA标准液滴定
	EGTA	3	在样品液中加入足量的氨基三乙醇缓冲液，加入所需要EGTA的大部分，放置数分钟，慢慢滴到转折点
		4	含钙（0.5～10）mg试液加（3～5）ml 1mol·L^{-1}酒石酸，用NaOH调到pH10，加硼砂缓冲液，用EGTA滴定
Ca、Mg	EDTA	5	含钙、镁的样品溶液，加1mol·L^{-1}酒石酸，pH调至10，加硼砂缓冲液，用EDTA标准液滴定。锰干扰，必须除去；铁、铝总量不大于10mg，钛大于2mg干扰
Cd	EDTA	1	在（15～25）ml≤0.05mol·$L^{-1}Cd^{2+}$溶液中，加（10～25）ml 0.5mol·L^{-1}乙酸盐缓冲液（pH4.6），用EDTA标准液滴定
	三乙基四胺或四乙基五胺	2	稀释约含0.2mmol Cd^{2+}的样品溶液至（60～100）ml，加入2ml氨缓冲液（pH10）和1滴Hg（Ⅱ）-螯合盐，用0.01mol·L^{-1}试剂标准液滴定
（Cd）	三乙基四胺或四乙基五胺	3	（Cu存在下）在pH4.8铜滴定后（看Cu2）加3ml氨缓冲液，（pH10）用0.01mol·L^{-1}试剂标准液滴定
		4	（Al、Ca、La和Mg存在下）稀释约含0.2mmol Cd^{2+}的样品液至（60～100）ml，加1ml 1mol·L^{-1}氨缓冲液（pH10），1g酒石酸钠和1滴Hg（Ⅱ）-螯合剂用0.01mol·L^{-1}试剂标准液滴定。如Ba^{2+}也存在，用硝酸盐作试剂支持电解质，防止$BaSO_4$沉淀
	三乙基四胺	5	（Mn存在下）稀释约含0.2mmol Cd^{2+}样品液至60ml，加1滴Hg（Ⅱ）-三乙基四胺溶液，用氮除去空气，加1.5ml 1mol·$L^{-1}NH_3$缓冲液（pH10），用0.01mol·L^{-1}试剂标准液滴定
Ce	EDTA	1	10ml 0.005mol·L^{-1}Ce（Ⅲ）溶液中加15ml 0.005mol·L^{-1}试剂（EDTA），在加浓氨水使pH=9.5～10，加Hg（Ⅱ）-EDTA，用Zn^{2+}标准液回滴
Co	EDTA	1	步骤同Ca1
Cr	EDTA	1	5ml 0.02mol·L^{-1}Cr（Ⅲ）液中加入10ml 0.02mol·L^{-1}EDTA和10ml 0.2mol·L^{-1}乙酸盐缓冲液（pH3.5），煮沸，冷却，调节pH至4.8，加Hg（Ⅱ）-EDTA溶液，用Zn^{2+}标准液回滴
Cu	EDTA	1	步骤同Cd1，在接近终点时滴定要慢慢进行
	三乙基四胺或四乙基五胺	2	稀释含约0.2mmol Cu^{2+}溶液至（60～100）ml，加1ml乙酸盐缓冲液（pH4.8）和1滴10^{-3}mol·L^{-1}Hg（Ⅱ）-螯合物，如果需要，可用NaOH调节pH5，用0.01mol·L^{-1}试剂标准液滴定。Cd和Ni不干扰
		3	（Al、Ca、La和Mg存在下）步骤同2，但要加2ml乙酸盐缓冲液
		4	（Ca、Mg和Zn存在下）步骤同2，但在加氨之后，Zn^{2+}能测定，参看Zn3
Ga	EDTA	1	5ml 0.02mol·L^{-1}Ga（Ⅲ）溶液中加10ml 0.02mol·L^{-1}EDTA和10ml 0.2mol·L^{-1}乙酸盐缓冲液（pH4.6），加热后立即用冰冷却，加10^{-3}mol·L^{-1}Hg（Ⅱ）-EDTA溶液，用Zn^{2+}标准液回滴
Hf	EDTA	1	5ml 0.05mol·L^{-1}Hf（Ⅳ）溶液中，加过量的0.05mol·L^{-1}EDTA标准液，调到pH 4加乙酸盐缓冲液，加Hg（Ⅱ）-EDTA溶液，用Cu^{2+}标准溶液回滴
Hg	EDTA	1	步骤同Cd1，不必加Hg（Ⅱ）-EDTA溶液
	三乙基四胺或四乙基五胺	2	约含0.2mmol Hg（Ⅱ）的样品溶液稀至（60～100）ml，加1ml三乙醇胺缓冲液（pH8），用0.01mol·L^{-1}试剂标准液滴定
In	EDTA	1	10ml 0.01mol·$L^{-1}In^{3+}$溶液中，加25ml 0.2mol·L^{-1}乙酸盐缓冲液（pH4.6）、10ml 0.02mol·L^{-1}EDTA和Hg（Ⅱ）-EDTA，用Zn^{2+}标准液回滴
		2	步骤同Cd1，但pH调至4.0
La	EDTA	1	步骤同Ce1
Mg	EDTA	1	步骤同Ca2
Mn	EDTA	1	步骤同Cd1
Nd	EDTA	1	步骤同Ce1
Ni	EDTA	1	步骤同Ca1

续表

被测金属	螯合剂	编号	步骤及注意点
Ni	三乙基四胺或四乙基五胺	2	步骤同 Cd2
		3	(Cu 存在时)步骤同 Cd3,但加 1.5ml 氨缓冲液
Pb	EDTA	1	步骤同 Cd1
Pr	EDTA	1	步骤同 Ce1
Sc	EDTA	1	步骤同 Ce1
Sm	EDTA	1	步骤同 Ce1
Sr	EDTA	1	步骤同 Ca1
Th	EDTA	1	步骤同 Hf1
		2	样品液加含一滴 $10^{-3}mol \cdot L^{-1}Hg(Ⅱ)$-EDTA 溶液,加 90ml $0.001mol \cdot L^{-1}$ HNO_3 溶液再加 $3mol \cdot L^{-1}$ 氨水 pH 调至 3.2,用 EDTA 标准液滴定
Tl	EDTA	1	步骤同 In1,pH 调至 4.0 滴定要迅速
V	EDTA	1	步骤同 Cd1,pH 调至 3.9,用铂指示电极
Y	EDTA	1	步骤同 Ce1
Zn	EDTA	1	步骤同 Cd1
	三乙基四胺或四乙基五胺	2	步骤同 Hg2,加一滴 $10^{-3}mol \cdot L^{-1}Hg(Ⅱ)$-EDTA 溶液
		3	(Ca、Cu 和 Mg 存在下)用测定 Cu4 步骤,铜测定后,加 3ml $1mol \cdot L^{-1}$ 氨性缓冲液,(pH10),用 $0.01mol \cdot L^{-1}$ 试剂标准液连续滴定
Zr	EDTA	1	步骤同 Hf1

表 6-49 有机试剂在电位滴定法中的应用[14]

滴定剂	分析对象	指示终点
络合试剂类		
乙二胺四乙酸(EDTA)	大部分金属离子	电位法 安培法 双安培法
乙二醇二乙醚二胺四乙酸(EGTA)	大部分金属离子	电位法 安培法
乙二胺-*N*-羟乙基-*N*,*N'*,*N'*-三乙酸(HEDTA)	大部分金属离子	电位法 安培法
二乙三胺五乙酸(DTPA)	大部分金属离子	电位法
三乙四胺六乙酸钠(TTHA)	大部分金属离子	安培法
环己二胺四乙酸盐(CDTA)	大部分金属离子	电位法 安培法
氨基三乙酸(NTA)	大部分金属离子	电位法
三乙四胺(TRIEN)	过渡金属离子	电位法 安培法
四乙五胺(TETREN)	过渡金属离子	电位法
N-苄基亚氨基双甲膦酸	Cu	电位法
沉淀试剂类		
二硫代氨基甲酸盐	Cu,Cd,In,Ni,Pb,Zn Hg Mn	电位法 安培法 双安培法
N-(2-萘)巯基乙酰胺	Ag,Bi,Cu,Hg,Sb	安培法
二硫代草酰胺	Ag	电位法
硫代乙酰胺	Ag,Bi	电位法
	Cu	安培法
硫脲	Ag	电位法

滴定剂	分析对象	指示终点
巯基苯并噻唑	Ag	电位法
	Ag、Pd	安培法
N-苯甲酰苯基羟胺及其类似物	Ga,Ce,Th,Ti,Zr	安培法
丁二酮肟	Ni	安培法
四苯硼钠	Cs,K,Rb	电位法
	K	安培法
氧化还原滴定剂	测定还原剂或氧化剂	电位法,安培法,双安培法
抗坏血酸		
氢醌		
氯胺 T		
Co,Pb 的乙酸盐		
2,6-二氯吲哚酚		
酸滴定剂	测定碱性物质	电位法
甲磺酸,乙磺酸,		
p-甲苯磺酸,二苯基氢磷酸,三氟甲磺酸,苯磺酸		
碱滴定剂	测定酸性物质	电位法
四丁基氢氧化铵		
十六烷基三甲基氢氧化铵		
碱金属醇盐		
1,3-二苯胍		
1,1,3,3-四甲基胍		
环己胺	酸性氯化物	电位法
氨基化锂,铝类	醇类	电位法

参 考 文 献

1 Dobos D. Electrochemical Data, NEW YORK, 1975; 250
2 Dean J A. Lange's Handbook of Chemistry. 3th Ed. NEW YORK, 1985; 6-1
3 Lubert S. 著，生物化学. 北京：北京大学出版社，1990年，237、252
4a Bates R G. Determination of pH, 2nd Ed. NEW YORK. 1973; 38～74、453
4b 高小霞等编著. 电分析化学导论. 北京：科学出版社，1986年，135～138
5 日本化学会编. 化学便览（基礎Ⅰ），1975；1211
6 Buck R P and Lindner E. Pure and Appl Chem, 1994; 66(12): 2527
7 漆德瑶，胡忠民，高等学校化学学报，1989；10(2):190
8 Gran G. Analyst, 1952; 77: 521
9 童贫乐. 分析化学，1980；8：521
10 朱国斌，华惠珍. 北京大学学报，1981；4：59
11 潘景浩、曹玲娴、李斌、樊惠兰. 应用化学，1986；8(5):39
12 潘景浩、孔祥科、金肇熙、吴萍. 山西大学学报（自），1985；8(2)：76
13 Mussini P R, Mussini T and Rondinini S. Pure and Appl Chem, 1997; 60: 1007
14 Hulanicbi A and Glab S. Pure and Appl Chem, 1991: 63(12):1805
15 Camoes M F, Guiomarlito M J, Fem MIA, et al. Pure and Appl Chem, 1997; 69(6):1325
16 樊惠兰，韩风金，蒋雅琴等. 药学学报，1995；30(11):838
17 樊惠兰，张钧，潘景浩. 山西大学学报（自），1996；19(4):416
18 Fan Huizhi, Pan Jing hao. J Molecular Science, 1995; 11 (314): 165
19 Grigor'eva MF, Vas'kovskaya S V. Khim, 1996; (2):101
20 骆巨新，林中鹏. 分析试验室，1997；16(1):68
21 Joshi HD. J Inst Chem, 1997; 69(3):69
22 Li Xi-Chun. Huaxue Chuanganqi, 1995; 15(3):220
23 Murthy NK, Murthy B S et al. Acta Cienc Indica Chem, 1996; 22(3):67
24 董航芳. 皮革科学与工程，1996；6(3):7
25 Sibirkin A A, Elliev Yu E, Veshchestva, 1996; (5):102
26 Katsumata H et al. Anal Sci, 1997; 13(5):825
27 Katsumata H et al. Bull Chem Soc Jpn, 1997; 70(9):2151
28 冯正光，但德忠. 理化检验（化），1996；32(6):343
29 戚通新. 山东建材学院学报，1996；10(2):83
30 Jain A K et al. Analgst, 1997; 22(6):583
31 Holthenrich A B. Forschungszentrum Juelich, 1997; Jue-3370, 1～115p

第七章　极谱分析法

第一节　概　　述

极谱分析是一种在特定条件下的电解分析[1]，它的最简单装置如图 7-1 所示，由一个滴汞电极（每（3～5）s 一滴），一个参比电极（饱和甘汞电极，汞池电极或 Ag/AgCl 电极）组成电解电池，以直流电源电压通过电位计加在电解池上，电位计调节电压可以由零缓慢地加至 -2.0V（也可加至 $+2.0\text{V}$，加电压的速度为 $0.1\sim0.2\text{V}\cdot\text{min}^{-1}$），其相应的电解电流由灵敏检流计（$\mu$A）读出或由记录仪记下来，得到典型的极谱电流（$i$）-电位（$E$）曲线如图 7-2 所示，称为极谱波。它的波高（$i_d$）可作定量分析，其半波电位（$E_{½}$）可作定性分析。这就是直流极谱或称经典极谱，现称极谱分析。

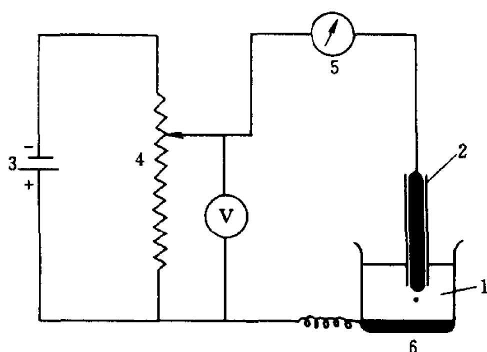


图 7-1　极谱分析装置示意图

1—电解电池；2—滴汞电极；3—直流电源；4—电位计；5—检流计；6—汞池电极或参比电极（甘汞电极）

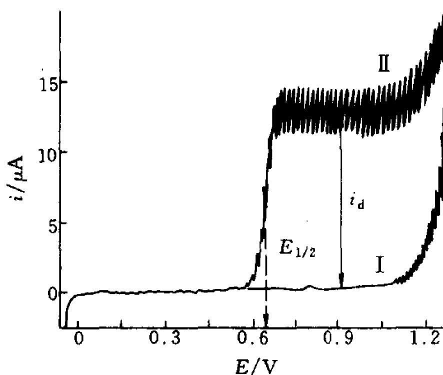


图 7-2　镉离子的极谱波

Ⅰ —$1.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$；

Ⅱ —$5.0\times10^{-4}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Cd}^{2+}+1.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$

对于可逆电极过程的极谱波方程可由能斯特方程和尤考维齐方程推导出来[2]。设 Ox 可逆还原为 Red，



$$\text{Ox}+ne \rightleftharpoons \text{Red} \tag{7-1}$$

得还原波方程式：

$$E=E^0+\frac{RT}{nF}\ln\frac{f_o}{f_R}\sqrt{\frac{D_R}{D_o}}+\frac{RT}{nF}\ln\frac{(i_d)_c-i}{i} \tag{7-2}$$

式中 E^0 为 Ox 的标准电位；f 为相应离子的活度系数；D 为相应离子的扩散系数；i_d 为极限扩散电流（还原波）；R 为气体常数，其值 $8.31451\pm0.00070\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$；$T$ 为热力学温度，K；n 为电极反应电荷转移数；F 为 Faraday 常数，其值 $(9.6485309\pm0.0000029)\times10^4\text{C}\cdot\text{mol}^{-1}$。

当 $i=\frac{(i_d)_c}{2}$，则 $E=E_{1/2}$，所以 $E_{1/2}=E^0+\frac{RT}{nF}\ln\frac{f_o}{f_R}\sqrt{\frac{D_R}{D_o}}$

$$E=E_{1/2}+\frac{RT}{nF}\ln\frac{(i_d)_c-i}{i} \tag{7-3}$$

式中 $E_{1/2}$为极谱半波电位，在一定实验条件下，溶液的离子强度不变时，它是一个既与反应物浓度无关，又与毛细管参数（m，t）无关的常数。

同理可得氧化波方程：

$$E=E_{1/2}+\frac{RT}{nF}\ln\frac{i}{(i_d)_a-i} \tag{7-4}$$

如果溶液中同时存在 Qx 和 Red，那么混合波方程为

$$E=E_{1/2}+\frac{RT}{nF}\ln\frac{(i_d)_c-i}{i-(i_d)_a} \tag{7-5}$$

根据极谱波的波形可以判断电极过程的可逆性。以 E 与 $\lg\frac{i_d-i}{i}$作图，对可逆波所得直线的斜率为 RT/nF，对不可逆波为$\frac{RT}{\alpha nF}$，其值小于可逆波。如果测量波高 1/4 和 3/4 处的电位 $E_{1/4}$和 $E_{3/4}$，见图 7-3，则

Ⅰ是可逆波　　$(E_{3/4}-E_{1/4})=\frac{0.0564}{n}\text{V}$ （25 ℃）

Ⅱ是不可逆波　　$(E_{3/4}-E_{1/4})>\frac{0.0564}{n}\text{V}$ （25 ℃）

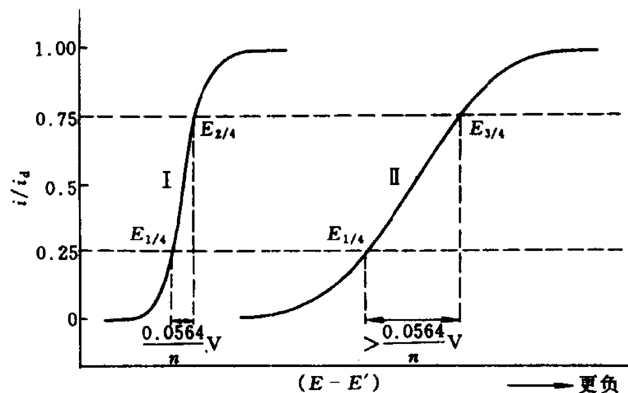


图 7-3　理想的阴极电流-电位曲线

$$E-E'=E_{1/2}+\frac{0.0591}{n}\lg\frac{i_d-i}{i}\quad(25℃)$$

式中　E—任意电位；E'—式量电位

在进行极谱分析时，当外加电位增加使滴汞电极的电位变得较负，电极表面的去极剂的浓度（c^s）趋近于零（$c^s\to0$），这时电流值与电位的继续增加无关，并于极谱波上出现一个平台。此时的电流称极限扩散电流（i_d），可用 Ilkovic 方程式表示：

$$i_d=607nD^{1/2}m^{2/3}t^{1/6}c \tag{7-6}$$

式中　i_d——平均极限扩散电流，μA；

n——电极反应中的电荷转移数；

D——电极上起反应物质（或称去极剂）在溶液中的扩散系数，$cm^2\cdot s^{-1}$；

m——汞在滴汞电极毛细管中的流速，$mg \cdot s^{-1}$；

t——滴汞周期（是指测量 i_d 的那一电位时的滴汞周期）s；

c——在电极上起反应物质（或称去极剂）的浓度，$mmol \cdot L^{-1}$。

（7-6）式是极谱定量分析的基础，当式中其他各项因素不变时，

$$i_d = Kc$$

$$K = 607nD^{1/2}m^{2/3}t^{1/6}$$

表示极限扩散电流与被分析物质的浓度成正比。

根据（7-6）式移项得：

$$I = 607nD^{1/2} = \frac{i_d}{m^{2/3}t^{1/6}c} \quad (7\text{-}7)$$

式中 I 表示该物质在一定的支持电解质溶液中 $i_d/(m^{2/3}t^{1/6}c)$ 是一个常数，称为扩散电流常数，单位是 $\mu A \cdot L \cdot \mu mol^{-1} mg^{-2/3} \cdot s^{-1/6}$。利用扩散电流常数（$I$）可以比较使用不同毛细管的滴汞电极条件下所得实验数据是否相符。对于同一溶液，使用不同的毛细管滴汞电极所得 i_d 是不同的，但它们的 I 值应该是相同的。另外通过某一离子在不同支持电解质中的 I 值比较，可以知道该离子在不同支持电解质下的灵敏度，为建立极谱分析方法提供有价值的信息。

第二节　汞电极的毛细管电荷曲线数据[1]

一、汞电极的毛细管电荷极大电位

表 7-1 列出在 25℃，与各种水溶液接触的汞电极的毛细管电荷极大电位值，表中第二栏表示溶液的浓度，$mol \cdot L^{-1}$。第三栏表示毛细管电荷相对于饱和甘汞电极（SCE，Hg/Hg_2Cl_2（固），KCl（饱和））的极大电位，V。极谱实验的结果与表内数值可进行直接比较。

表 7-1　在各种电解质中汞电极的毛细管电荷极大电位

电解质	$c/mol \cdot L^{-1}$	$E^{①}_{e.c.max}/V$	电解质	$c/mol \cdot L^{-1}$	$E^{①}_{e.c.max}/V$
$CaCl_2$	0.1	−0.456	KI	0.1	−0.693
	1.0	−0.513		1.0	(−0.78)②
HCl	0.1	−0.493	KNO_3	0.1	−0.478
KAC	0.1	−0.456		1.0	(−0.52)
KBr	0.1	−0.535	KOH	0.1	−0.422
KCN	0.1	−0.645	KSCN	0.1	−0.589
	1.0	−0.751		1.0	−0.676
$KHCO_3$	0.1	−0.440	K_2SO_4	0.1	−0.438
K_2CO_3	0.1	−0.440	NH_4Cl	0.1	−0.466
KCl	0.01	−0.448	NaBr	0.001	−0.465
	0.1	−0.461		0.01	−0.478
	0.3	−0.484		0.1	−0.532
	0.7	−0.506		1.0	−0.593
	1.0	−0.516		2.0	−0.616
$KClO_4$	0.1	−0.470		4.0	−0.640
KF	0.1	−0.437	NaCl	0.01	−0.446

续表

电解质	c/mol·L^{-1}	$E_{\mathrm{e.c.max}}$①/V	电解质	c/mol·L^{-1}	$E_{\mathrm{e.c.max}}$①/V
NaCl	0.1	−0.462	KBr	0.01	−0.54
	1.0	−0.513		0.1	−0.58
	2.0	−0.536		1.0	−0.65
	4.0	−0.561	KI	0.001	−0.59
$NaClO_4$	0.01	−0.43		0.01	−0.66
	0.1	−0.46		0.1	−0.72
	1.0	−0.49		1.0	−0.82
NaF	0.1	−0.434	K_2CO_3	0.5	−0.48
	1.0	−0.432	KNO_3	0.01	(−0.52)
NaI	0.001	−0.560		0.1	−0.52
	0.01	−0.615		1.0	−0.56
	0.1	−0.685	NaOH	1.0	−0.48
	1.0	−0.780	NaF	0.001	−0.482
	2.0	−0.810		0.01	−0.480
	4.0	−0.844		0.1	−0.472
$NaNO_3$	0.1	−0.476	NaCl	0.1	−0.505
	1.0	−0.513		0.3	−0.524
	2.0	−0.529		1.0	−0.556
Na_2S	0.5	(−0.88)	NaSCN	0.01	−0.59
Na_2SO_4	0.01	−0.427		0.1	−0.62
	0.1	−0.427		1.0	−0.72
	1.0	−0.427	Na_2SO_4	0.5	−0.48

① 以标准甘汞电极为参比电极，电位值经过液接电位的校准。

② 括号内的数据可靠性差一些。

二、汞电极的电双层微分电容

微分电容 K 能用方程式表示：

$$KA=-\frac{\mathrm{d}Q}{\mathrm{d}E}$$

式中 $\mathrm{d}Q$ 是电极面积为 A（cm^2）的电极电位引起 $\mathrm{d}E$ 微小变化时，所需要的电量（C）。

表 7-2 中第一栏是被测溶液中的甘汞参比电极电位。表中最上面一栏是金属氯化物（或

表 7-2 汞电极电双层微分电容

电位/V	在 0.1mol·L^{-1}溶液中微分电容/μF·cm^{-2}					电位/V	在 0.1mol·L^{-1}溶液中微分电容/μF·cm^{-2}				
	HCl	KCl	LiCl	NH_4Cl	NaCl		HCl	KCl	LiCl	NH_4Cl	NaCl
−0.063	95.4	97.2	94.1	96.6	94.9	−0.70	21.10	21.31	21.00	21.43	21.19
−0.08	72.6	73.8	72.0	73.4	72.7	−0.86	17.62	18.30	17.90	18.50	18.14
−0.12	52.2	52.8	52.1	52.6	52.4	−1.00	16.62	16.77	16.32	17.07	16.57
−0.16	44.39	44.79	44.52	44.66	44.61	−1.16	—	16.06	15.46	16.45	15.78
−0.24	38.37	38.64	38.67	38.54	38.58	−1.32	—	16.28	15.47	16.88	15.87
−0.32	38.15	38.37	38.43	38.45	38.35	−1.48	—	17.22	16.17	18.16	16.64
−0.41	39.76	39.85	39.84	39.87	39.85	−1.64	—	18.70	17.42	—	17.80
−0.46	38.73	38.67	38.62	38.66	38.58	−1.80	—	20.76	19.00	—	19.24
−0.54	32.21	31.88	31.75	31.90	31.82	−1.94	—	24.03	21.37	—	21.76
−0.62	25.03	24.78	24.58	24.85	24.72	$E_{校正}$/V	+0.065	+0.092	+0.100	+0.092	+0.096

酸）的浓度，通常是 0.1mol・L^{-1}。表的最下面一栏列出的是对各个溶液的校正值，这个校正值可把每个电位换算到以外部饱和甘汞电极为参比电极的电位。例如：相对于内甘汞电极为 −0.063V 的电位时，在 0.1mol・L^{-1}HCl 中电双层微分电容为 95.4（$\mu F \cdot cm^{-2}$），加上校正值（+0.065V），得到电位为 +0.002V（对 SCE 而言）。在有液接电位时，这个值达到数 mV。

三、汞电极的电双层积分电容

积分电容 σ 能用方程式表示：

$$Q=-\sigma A$$

式中 Q 为电量，单位为 μC，即为在表 7-3 中所示的电位，对于具有面积为 A（cm^2）的最初没有充电的汞电极的电量。表 7-3 中的数据是由表 7-2 微分电容数值经积分运算得到的。用方程式 $\bar{i}_r$ 值能有效地估计极谱残余电流的大小

$$\bar{i}_r=0.0085\sigma m^{2/3}\cdot t^{-1/3}$$

式中 $\bar{i}_r$ 表示在表 7-3 中所示的电位是一个汞滴生命期内残余电流的平均值。在用汞池电极进行恒电位电解时，可用 $\bar{i}_r$ 估计汞池电极的充电数值。表的最下面一栏是校正值，应用时参看表 7-2。

表 7-3　汞电极电双层积分电容（表面电荷密度）

电位/V	在 0.1mol・L^{-1}溶液中积分电容/$\mu C \cdot cm^{-2}$					电位/V	在 0.1mol・L^{-1}溶液中积分电容/$\mu C \cdot cm^{-2}$				
	HCl	KCl	LiCl	NH_4Cl	NaCl		HCl	KCl	LiCl	NH_4Cl	NaCl
−0.08	19.40	19.66	19.57	19.58	19.56	−0.70	−3.55	−3.48	−3.46	−3.50	−3.48
−0.10	18.32	18.33	18.28	18.28	18.26	−0.80	−5.52	−5.50	−5.44	−5.54	−5.48
−0.12	17.03	17.21	17.17	17.16	17.15	−0.90	−7.29	−7.34	−7.24	−7.40	−7.31
−0.14	16.05	16.20	16.18	16.16	16.14	−1.00	−8.94	−9.06	−8.92	−9.14	−9.01
−0.16	15.14	15.28	15.26	15.24	15.23	−1.10		−10.70	−10.51	−10.82	−10.63
−0.18	14.28	14.41	14.40	14.38	14.37	−1.20		−12.31	−12.06	−12.47	−12.21
−0.20	13.46	13.58	33.61	13.55	13.54	−1.30		−13.92	−13.60	−14.13	−13.79
−0.25	11.51	11.61	11.60	11.59	11.58	−1.40		−15.56	−15.16	−15.83	−15.38
−0.30	9.62	9.70	9.70	9.69	9.68	−1.50		−17.26	−16.76	−17.62	−17.03
−0.35	7.71	7.78	7.77	7.76	7.76	−1.60		−19.04	−18.42		−18.74
−0.40	5.74	5.81	5.79	5.78	5.79	−1.70		−20.93	−20.17		−20.53
−0.45	3.76	3.83	3.81	3.80	3.80	−1.80		−22.93	−22.02		−22.40
−0.50	1.879	1.942	1.924	1.917	1.923	−1.90		−25.10	−24.00		−24.40
−0.55	0.203	0.271	0.261	0.250	0.258	−1.95		−26.28	−25.06		−25.47
−0.60	−1.221	−1.148	−1.149	−1.167	−1.158	$E_{校正}$/V	+0.065	+0.092	+0.100	+0.092	+0.096
−0.65	−2.452	−2.373	−2.364	−2.394	−2.378						

四、外加电位及温度对极谱毛细管特性的影响

滴汞电极类型的汞滴质量 mt，几乎完全正比于汞和溶液之间的界面张力 σ[1]。在 25℃，m 值由下式表示：

[1] 指在外加电位作用下。

$$m=4.64\times10^{9}\frac{r_c^4}{l}\left(h_{Hg}-\frac{h_s d_s}{13.5}-\frac{0.0077\sigma}{m^{1/3}\cdot t^{1/3}}\right)$$

式中 r_c 为毛细管的内半径，l 为毛细管的长度，h_{Hg}是毛细管顶端以上的汞柱的高度，h_s 是从毛细管的顶端至毛细管浸入溶液表面的距离。单位均为 cm。

不同毛细管在不同的实验条件下，m、t 和 $m^{2/3}t^{1/6}$的值稍有不同。表 7-4 中的值是在没有强表面活性物质时测得的，条件是，25 ℃，0.1mol・L^{-1}氯化钾，毛细管电荷最大电位 −0.461V（对 SCE 而言）、h_{Hg}=30cm，mt=9.9mg。

表 7-4 氯化钾溶液中外加电压及温度对极谱毛细管特性的影响

$E_{d.e.}^{①}$/V	m/mg・s^{-1}	t/s	($m^{2/3}t^{1/6}$)/mg$^{2/3}$・s$^{-1/2}$	$E_{d.e.}^{①}$/V	m/mg・s^{-1}	t/s	($m^{2/3}t^{1/6}$)/mg$^{2/3}$・s$^{-1/2}$
±0.00	3.4042	2.700	2.6703	−1.20	3.3915	2.551	2.6386
−0.20	3.3948	2.883	2.6947	−1.40	3.4039	2.337	2.6068
−0.40	3.3831	2.925	2.6950	−1.70	3.4218	1.933	2.5344
−0.60	3.3831	2.927	2.6953	−2.00	3.4487	1.435	2.4243
−0.80	3.3872	2.882	2.6906	温度系数/%・℃$^{-1}$	+0.35	−0.22	+0.20
−1.00	3.3891	2.740	2.6690				

① 相对 SCE 参比电极。

第三节 无机化合物的极谱特性及应用[3]

一、元素的极谱特性

表 7-5 是元素在各种支持电解质中的极谱特性，按照元素符号的英文字母顺序列出 49 个元素在 64 种支持电解质中的极谱特性，主要包括 $E_{1/2}$，I，n，$E_{3/4}-E_{1/4}$等方面的内容。支持电解质放在表的顶部，并有编号，根据这个编号从表 7-6 中能查到支持电解质的详细成分。如"1，Ac^-，pH=5"，从表 7-6 中编号"1"查到是 2.0mol・L^{-1}HAc，2.0mol・L^{-1}NH_4Ac，0.01%明胶，pH=5。

极谱特性共有 5 栏，即 $E_{1/2}$，I，n，$E_{3/4-1/4}$及说明（其他）栏：

$E_{1/2}$为极谱波的半波电位，单位为 V，以饱和甘汞电极为参比电极，如果不是以饱和甘汞电极为参比电极则另有说明。阳极波的半波电位放在圆括号"（ ）"内。如果阳极波和阴极波同时出现，阳极波的数据写在前面。符号">0"表示这个波发生在正电位，由于滴汞电极的氧化与阳极波合为一个波。

I 为扩散电流常数，通常是指一个波的值，如果有"T"，则表示数个波的总扩散电流常数，单位为 μA・L・μmol^{-1}・mg$^{-2/3}$・s$^{1/2}$。

n 为参与电极反应的电子数，通常表示一个波的数值，如果有"*"则表示是数个波的总电子数。在"[ ]"括号内表示可能的值。

$E_{3/4}-E_{1/4}$（以下简写为 $E_{3/4-1/4}$）的值是从原始文献中来的，有的是从 E 对 $\lg\frac{i}{i_d-i}$作图的斜率计算得来的。

在"其他"栏中，"波形好"是指波形明晰规则，有一个能正确测定波高的平台。"波形差"表示波形不规则，无一个能正确测定波高的平台。

表 7-5　元素在各种支持电解质中的极谱特性

支持电解质 / 元素及其氧化态	1 Ac^-，pH5					2 Ac^-，pH12					3 NH_3-NH_4Cl					4 Br^--HCl				
	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他
Ag(Ⅰ)	+>0.2，	—，	1，	—，	波形好			—			>0，	—，	1，	—	—			—		
Al(Ⅲ)	无阳极，阴极波							—					—			无阳极，阴极波				
As(Ⅲ)	−0.92，	—，	3，	—，	波形差	无阳极，阴极波					−1.41，	—，	—，	−110，	波形好	无阳极，阴极波				
											−1.63，	—，	6*，	−50，	波形好					
											$0.1mol \cdot L^{-1}NH_3$，$-0.1mol \cdot L^{-1}NH_4Cl$：									
											−1.71									
As(Ⅴ)	无阳极，阴极波							—					—			$4mol \cdot L^{-1}KBr$，$1mol \cdot L^{-1}HCl$：				
																无阳极，阴极波				
Au(Ⅰ)	$0.2mol \cdot L^{-1}HAc$，$0.2mol \cdot L^{-1}NaAc$ 或 NH_4Ac：							—			>0							—		
	$E_{1/2}>0$																			
Au(Ⅲ)	>0，	5.8，	3，	—，	波形好						>0	—	3	—				—		
Bi(Ⅲ)	−0.25，	3.5，	3，	—		−0.63，	—，	[3]，		少量沉淀						>0，	—，	[3]，	—	
Cd(Ⅱ)	−0.653，	2.3，	2，	−28				沉淀			−0.81，	3.68，	2，	−28，	波形好	−0.76，	—，	[2]，	—	
											$1mol \cdot L^{-1}NH_3$，$0.1mol \cdot L^{-1}KNO_3$：									
											−0.787，	3.85，	2，	−28，	波形好					
Ce(Ⅲ)			—					—					—					—		
Ce(Ⅳ)			—					—					—					—		
Co(Ⅱ)	$0.1mol \cdot L^{-1}NaAc$																	—		
	−1.19，	—，	2，		不可逆			沉淀			−1.29，	—，	2，	不可逆，波形好				—		
											在 $2.5mol \cdot L^{-1}NH_3$，$0.1mol \cdot L^{-1}NH_4Cl$ 中的									
Co(Ⅲ)			—					—			$Co(NH_3)_5(H_2O)^{3+}$：							—		
											−0.54，	1.67，	1，	—，	明胶					
											−1.36，	3.40，	2，	—						
											$0.1mol \cdot L^{-1}NH_3$，$5mol \cdot L^{-1}NH_4Cl$ pH7.5									
Cr(Ⅱ)			—					—			明胶							—		
											(−0.85)，−1.14，		−1，		不可逆					
Cr(Ⅲ)	−1.2，	—，	1，	—，	波形差			—			−1.43，	—，	1，	—，	明胶			—		
											−1.71，	—，	2，	—						

续表

支持电解质 元素及其氧化态	1 Ac^-,pH5					2 Ac^-,pH12					3 NH_3-NH_4Cl					4 Br^--HCl				
	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他
Cr(Ⅵ)			—					—			−0.2, −1.6,	—, —,	3 6*					—		
Cu(Ⅰ)			—					—			(−0.22),	—,	−1,	+56,	—			—		
Cu(Ⅱ)	−0.07,	3.1,	2,	—,	波形好			沉淀			−0.50, −0.24, −0.51,	—, —, 3.75T,	1, 1, 1,	−56, −56, −56,	波形好 波形好 波形好,明胶	>0				
Eu(Ⅲ)			—					—					—					—		
Fe(Ⅱ)			无阳极,阴极波					—			(−0.34), −1.49,	—, —,	−1, 2,	 不可逆				—		
Fe(Ⅲ)	>0,	—,	1,	—,	波形差,沉淀			沉淀					沉淀			>0,	—,	[1]		
Ga(Ⅲ)			无阳极,阴极波					—			−1.6,							—		
Gd(Ⅲ)			—					—					—					—		
Ge(Ⅱ)			—					—					—					—		
Ge(Ⅳ)			—					—			在0.5mol·$L^{-1}NH_3$,1mol·$L^{-1}NH_4Cl$中: −1.45, −1.70,	 —, —,	 2 		 可能是催化波?			—		
H(Ⅰ)			—					—					—					—		
Hg(Ⅰ)			—					—					—					—		
Hg(Ⅱ)	>0, 在0.1mol·$L^{-1}Ac^-$,pH5时: >0,	—, 3.9,	2 2,	 —,	 波形好			—					—					—		
In(Ⅲ)	−0.708,	3.7,	3,	−19,	波形好			—					—					—		
Ir(Ⅳ)	在0.1mol·L^{-1}NaAc中pH5时: >0,	 约0.8,	 3,	 —,	 波形好			—					无阳极,阴极波					—		
Mn(Ⅱ)			无阳极,阴极波					沉淀			−1.66,	—,	2,	—,	波形好			—		
Mo(Ⅵ)	−0.6, −1.1, −1.2,	—, —, —,	?, ?, ?,	—, —, —,	波形差 波形差 波形差			—			−1.71,	—,	1,	−57,	波形好			—		

续表

支持电解质 元素及其氧化态	1 Ac^-,pH5					2 Ac^-,pH12					3 NH_3-NH_4Cl					4 Br^--HCl				
	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他
Nb(Ⅴ)			—					—					—					—		
Nd(Ⅲ)			—					—					—					—		
Ni(Ⅱ)	−1.1,	—,	2,	—,	波形差			沉淀			−1.10,	3.56,	2,	不可逆,	波形好			—		
											在0.1mol·$L^{-1}NH_3$,0.1mol·$L^{-1}NH_4Cl$:									
											−0.92									
Np(Ⅳ)			-					—					—					—		
Os(Ⅳ)			—					—					—					—		
Os(Ⅵ)			—					—					—					—		
Os(Ⅷ)	>0,	—,	2,	—,	波形差						>0,	—,	2,	—,	波形好			—		
	±0.0,	—,	2,	—,	波形差						−0.241,	6.77,	2~3,	—,	波形差					
	−0.45,	8.6T,	1,	—,	波形好															
	−1.3,	—,	电极反应产物:H_2																	
Pb(Ⅱ)	−0.50,	2.7,	2,	[−28],	波形好	−0.27,	—,	[2],	−76				沉淀			−0.57,	3.35,	2,	—,	波形好
																1mol·L^{-1}KBr,明胶:				
																−0.457,	—,	2,	[−28],	波形好
Pd(Ⅱ)	−0.6,	—,	2,	—,	波形差			—			−0.75,	3.8,	2,	不可逆,	波形好			—		
Pr(Ⅲ)			—					—					—					—		
Pt(Ⅱ)	在0.1mol·L^{-1}NaAc,pH5时:							—					无阳极,阴极波					—		
	>0,	4.0,	2,	—																
Pt(Ⅳ)	在0.1mol·L^{-1}NaAc,pH5时:							—					—					—		
	>0,	—,	—,	—,	波形差;															
	+0.05,	7.6T,	4*,	—,	波形好															
Re(Ⅲ)			—					—					—					—		
Re(Ⅳ)			—					—					—					—		
Re(Ⅵ)			—					—					—					—		
Rh(Ⅲ)	0.1mol·L^{-1}NaAc,pH5							—			$Rh(NH_3)_5Cl^{2+}$:							—		
	>0,0.32,3,—,波形好,在−1.2V,										−0.93,	—,	?							
	有极大																			

续表

支持电解质 / 元素及其氧化态	1 Ac^-,pH5					2 Ac^-,pH12					3 NH_3-NH_4Cl					4 Br^--HCl				
	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他
Ru(Ⅲ)	$RuCl_3$ 在 0.1mol·L^{-1}NaAc,pH5 时:							—			$Ru(H_2O)Cl_5^{2-}$:				无阳极，阴极波			—		
	>0,	0.8,	1,	—,	波形好															
	−0.8,	—,	3*	—,	波形好															
	最后在−0.95V 开始上升																			
Ru(Ⅳ)			—					—			$RuCl_6^{2-}$:				无阳极，阴极波			—		
Sb(Ⅲ)	−0.40,	约 2,	—,	不可逆,	波形好	−1.11,	—,	[3],	−94				—			>0,	—,	[3]		
	−0.59,	4.2T,	[3*],	不可逆,	波形好															
Sb(Ⅴ)			—					—					—					—		
Sc(Ⅲ)			—					—					—					—		
Se(-Ⅱ)			—					—			(−0.84),	−4.9,	−2,—,	—,	反应产物 HgSe			—		
											(±0.0),	−1.1,	?							
Se(Ⅳ)			—					—			−1.53,	11.02,	6,	—,	—			—		
Se(Ⅵ)			—					—					—					—		
Sm(Ⅲ)			—					—					—					—		
Sn(Ⅱ)	(−0.16),	—,	−2,	—,	波形好			沉淀					—					—		
	−0.62,	2.6,	2,	−28,	波形好															
Sn(Ⅳ)	−1.1,	—,	2,	—,	波形差			—			>0,	3.02,	2,	—,	波形好	4mol·$L^{-1}NH_4Br$,明胶:				
											−0.52,	3.39,	2,	−32,	波形好	>0,	—,	2,	—,	波形好
																−0.50,	6.52T,	2,	—,	波形好
Ta(Ⅴ)			—					—					—					—		
Te(-Ⅱ)			—					—			(−1.1),	—,	−2,	—,	波形好			—		
Te(Ⅳ)			—					—			−0.67,	—,	4,	—,	波形好			—		
											在−1.2V 有极大									
Te(Ⅵ)	在 pH5.6:							—			−1.21,	17.5,	8,	—,	—			—		
	−1.18,	15.4,	8,	—,	—						在 pH8.0									
Th(Ⅳ)			—					—					—					—		
Ti(Ⅲ)			—					—					—					—		

续表

支持电解质 / 元素及其氧化态	1 Ac^-,pH5					2 Ac^-,pH12					3 NH_3-NH_4Cl					4 Br^--HCl				
	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他
Ti(Ⅳ)	0.2mol·L^{-1}HAc:																			
	−0.85,	—,	1,	—,	波形差			—					—					—		
Tl(Ⅰ)	−0.47,	2.3,	1,	−56,	波形好	−0.50,	—,	[1],	−93,	—	−0.48,	—,	1,	−56,	波形好					
Tl(Ⅲ)			—					—					—					—		
U(Ⅲ)			—					—					—					—		
U(Ⅳ)	0.2mol·$L^{-1}$$Ac^-$,pH5.1							—					—					—		
	(−0.12),	−2.17,	−1～−2,	+35,	波形好,															
	还有数个阴极波																			
U(Ⅵ)	−0.45,	1.7,	1,	−56,	波形好			沉淀			−0.8,	—,	1,	—				—		
											−1.4,	—,	2,	—						
V(Ⅱ)	1mol·L^{-1}NaAc,pH5.4							—					—			1mol·L^{-1}KBr:				
	(−0.89),	−1.09,	−1,	+70,	波形好											(−0.50)	−2.03,	−1,	+59,	波形好
	(−0.11),	−2.27,	−2,	+52,	波形好															
V(Ⅲ)	1mol·L^{-1}NaAc,pH5.4:							—					—			1mol·L^{-1}KBr,pH,2.5:				
	−0.98,	0.57,	1,	不可逆,	波形好											−0.43,	1.42,	1*,	−57,	波形好 V^{+3}
	VOH^{2+}															−0.87,	0.52,	1*,	不可逆,	波形差
	−1.25,	0.82,	1	不可逆,	波形好 VO^+											VOH^{2+}				
V(Ⅳ)	1mol·L^{-1}NaAc,pH4.7							—			(−0.32),	−0.94,	−1	—,	波形好			—		
	−1.24,	—,	2,	−60,	波形好						−1.28,	1.82,	2,	—,	波形好					
	1mol·L^{-1}NaAc,pH6.7																			
	−1.36,	—,	2,	—,	波形好															
V(Ⅴ)	>0,	—,	1,	—,	波形差			—			−0.96,	1.6,	1,	不可逆,	波形好			—		
											−1.26,	4.72T,	2,	—,	波形好					
W(Ⅲ)			—					—					—					—		
W(Ⅴ)			—					—					—					—		
W(Ⅵ)	−0.70,	偏小						—			0.1mol·$L^{-1}$$NH_3$-$NH_4Cl$:							—		
													无阳极,阴极波							
Yb(Ⅲ)			—					—					—					—		
Zn(Ⅱ)	−1.1,	1.5,	2,	不可逆,	波形好	−1.38,	,	[2],	−104		−1.35,	3.82,	2,	稍不可逆,	波形好	−1.03,	—,	[2],	—	
Zr(Ⅳ)			无阳极,阴极波					—					—					—		

续表

支持电解质 / 元素及其氧化态	5 CO_3^{2-},pH11					6 0.1mol·$L^{-1}$$Cl^-$					7 1mol·L^{-1}KCl					8 5mol·$L^{-1}$$CaCl_2$				
	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他
Ag(Ⅰ)	>0,	—,	[1],	—				—					—					—		
Al(Ⅲ)	无阳极,阴极波					−1.75,	4.40,	3,	—,	波形好	—,	4.63,	3,	—				—		
As(Ⅲ)	无阳极,阴极波							—					—					—		
As(Ⅴ)			—					—			无阳极,阴极波							—		
Au(Ⅰ)			—					—					—					—		
Au(Ⅲ)			—					—					—					—		
Bi(Ⅲ)	−0.64,	—,	[3],	—				—					—					—		
Cd(Ⅱ)	−0.74,	—,	[2],	—		−0.60,	3.51,	2,	−28,	波形好	−0.64,	3.58,	2,	−28,	波形好	−0.80,	—,	[2],	—	
Ce(Ⅲ)	(−0.157),	−1.67,	−1,	+56,	波形好	−2.0,	—,	3,	—,	波形差			—					—		
Ce(Ⅳ)	−0.158,	1.69,	1,	−56,	波形好			—					—					—		
Co(Ⅱ)	无阳极,阴极波					−1.20,—,2,不可逆,波形好,明胶					−1.20,—,2,不可逆,波形好,明胶					−0.822,	—,	2,	—	
Co(Ⅲ)			—			$Co(NH_3)_6^{3+}$:							—			$Co(NH_3)_6^{3+}$:				
						−0.26,	1.78,	1,	—,	波形好						−0.260,	—,	1,	—	
						−1.20,	3.60,	2,	—,	波形好						−0.876,	—,	2,	—	
Cr(Ⅱ)			—			(−0.34),	−1.54,	−1,	不可逆	波形好,明胶	(−0.40),	−1.54,	−1,	不可逆,	明胶	饱和 $CaCl_2$ 溶液: (−0.51),−0.47,−1,+56 波形好				
Cr(Ⅲ)	无阳极,阴极波					−0.61,波高度减小,1,不可逆,波形好							—			饱和 $CaCl_2$ 溶液:				
						−0.85,波高度增加,1*,不可逆,波形好										−0.51,	—,	1	稍不可逆	波形好,明胶
						−1.47,	—,	2,	—											

续表

支持电解质 / 元素及其氧化态	5 CO_3^{2-},pH11					6 0.1mol·$L^{-1}Cl^-$					7 1mol·L^{-1}KCl					8 5mol·$L^{-1}CaCl_2$				
	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他
Cr(Ⅵ)	−0.47	—，	—，	—		−0.3，	—，	—，	—				—					—		
						−1.0，	5.95T，	3*，	—											
						−1.55，	—，	1，	—，	—，只在很稀溶液中										
						−1.8，	12.0T，	6*，	—											
Cu(Ⅱ)	−0.24，	—，	2，	—，	波形好	+0.04，	3.23，	2，	—，	波形好，明胶	+0.04，	—，	1，	—，	波形好，明胶	[>0,—,1]				
	1mol·$L^{-1}K_2CO_3$,pH=9.5～11:										−0.22，	3.39T，	1，		波形好，明胶	−0.33，	—，	[2*]，	—	
	−0.201，	—，	2，	−28，	波形好															
Eu(Ⅲ)			—			−0.69，	1.5，	1，	−64，	波形好			—					—		
Fe(Ⅱ)	(−0.53)，	—，	[−1]			−1.3，	—，	2，	不可逆，	波形好			—					—		
Fe(Ⅲ)	−0.86，	—，	[1]			铁氰化物:							—			在pH3.5时				
						>0，	1.79，	1，	—，	波形好						>0，	—，	1，	—	
																−1.20，	—，	2，	—	
Ga(Ⅲ)	无阳极,阴极波					−1.1，	—，	3，	不可逆，	波形好			—					—		
Gd(Ⅲ)	无阳极,阴极波					−1.75，	3.7，	3，	—，—，	明胶			—					—		
Ge(Ⅱ)			—					—					—					—		
Ge(Ⅳ)	−1.44							—					—					—		
H(Ⅰ)			—			−1.58，	5.60，	1，	−60，	波形好			—			1mol·$L^{-1}H^+$在0.5mol·$L^{-1}CaCl_2$中:				
																−1.608，	—			
Hg(Ⅰ)			—					—			>0，	—，	1，	—，—，	沉淀			—		
Hg(Ⅱ)	>0，	—，	[2]			>0，	—，	[2]，	—		>0，	—，	2，	—，—，	明胶			—		
In(Ⅲ)	−1.24，	—，	[3]			−0.56，	—，	3，	—		−0.60，	—，	3，	−19，	波形好			—		
Ir(Ⅳ)			—					—					—					—		
Mn(Ⅱ)	(−0.1)，	—，	[−1]					—			−1.51，	—，	2，	稍不可逆，	波形好	−1.45，	—，	2，	—	
Mo(Ⅵ)	无阳极,阴极波							—					—					—		

续表

支持电解质 元素及其氧化态	5 CO_3^{2-},pH11					6 0.1mol·$L^{-1}Cl^-$					7 1mol·L^{-1}KCl					8 5mol·$L^{-1}CaCl_2$				
	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他
Nb(Ⅴ)	—					−1.28,—,1,—,—,在 pH2.6					—					—				
Nd(Ⅲ)	无阳极,阴极波					−1.83,4.36,3—,—,加 0.002mol·L^{-1} H_2SO_4 加明胶					—					—				
Ni(Ⅱ)	−1.2,	—,	[2],	—,	波形差	−1.1,3.38,2,不可逆,波形好,明胶					—					−0.56,	—,	2,	−28,	—
Np(Ⅳ)	—					—					—					—				
Os(Ⅳ)	—					—					—					—				
Os(Ⅵ)	—					—					—					—				
Os(Ⅷ)	—					—					—					—				
Pb(Ⅱ)	−0.66,	—,	[2]			−0.40,3.85,2,−28,波形好,明胶					−0.44,—,2, −28, 波形好, 明胶					−0.53,	—,	[2],	—	
Pd(Ⅱ)	—					—					—					—				
Pr(Ⅲ)	无阳极,阴极波					0.1mol·L^{-1}LiCl: −1.80,3.59,3, —, —, 明胶 0.1mol·$L^{-1}(CH_3)_4NI$: −1.86,3.47,3, —, —, 明胶					—					—				
Pt(Ⅱ)	—					—,	4.10,	[2],		—	−0.1, 4.06, 2, —, 波形好,在−1.2V 有一个小的吸附波 −1.35, —, 2*, —, 波形好,这是一个正常的还原波					—				
Pt(Ⅳ)	—					—					—					—				
Re(-1)	—					—					—					—				
Re(Ⅲ)	—					—					—					—				
Re(Ⅳ)	—					—					—					—				
Re(Ⅵ)	—					—					2mol·L^{-1}KCl: −1.43, —, 催化波					—				
Rh(Ⅲ)	—					—					$Rh(NH_3)_5Cl^{2+}$在 1mol·L^{-1}的 NH_4Cl 中: −0.93, —, 2[?]					—				

续表

元素及其氧化态 \ 支持电解质	5 CO_3^{2-}，pH11					6 0.1mol·$L^{-1}Cl^-$					7 1mol·L^{-1}KCl					8 5mol·$L^{-1}CaCl_2$				
	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他
Ru(Ⅲ)			—					—					—					—		
Ru(Ⅳ)			—					—					—					—		
Sb(Ⅲ)	−1.1，	—，	[3]					—					—					—		
Sb(Ⅴ)			—					—					—					—		
Sc(Ⅲ)	无阳极，阴极波					加痕量的 HCl：							—					—		
						−1.80，	—，	3，	—，	波形差										
Se(−Ⅱ)			—					—					—					—		
Se(Ⅳ)			—					—			pH7.2，明胶：							—		
											−1.8，	—，	—，	—，	波形差					
Se(Ⅵ)			—			无阳极，阴极波					无阳极，阴极波							—		
Sm(Ⅲ)	无阳极，阴极波					加 0.0005mol·$L^{-1}H_2SO_4$ 和明胶：							—					—		
						−1.80，	3.85，	1												
						−1.96，	8.2，	2												
						两个波的扩散电流常数随 Sm 的浓度变化而变化														
Sn(Ⅱ)			—					—					—					—		
Sn(Ⅳ)	−1.15							—					—					—		
Ta(Ⅴ)			—					—					—					—		
Te(−Ⅱ)			—					—					—					—		
Te(Ⅳ)			—					—					—					—		
Te(Ⅵ)	碳酸盐缓冲液 pH8.5：					−1.1，波形小							—					—		
	−1.37，	16.6，	8，		—	−1.45，	—													
Th(Ⅳ)	无阳极，阴极波					加过量的 NO_3^-							—					—		
						−1.0，	—，	催化波												
Ti(Ⅲ)			—					—					—			饱和 $CaCl_2$：				
																(−0.12)，	—，	−1，	[+56]，	—

续表

支持电解质 元素及其氧化态	5 CO_3^{2-}，pH11	6 0.1mol·$L^{-1}Cl^-$	7 1mol·L^{-1}KCl	8 5mol·$L^{-1}CaCl_2$
	$E_{1/2}$，I，n，$E_{3/4-1/4}$，其他	$E_{1/2}$，I，n，$E_{3/4-1/4}$，其他	$E_{1/2}$，I，n，$E_{3/4-1/4}$，其他	$E_{1/2}$，I，n，$E_{3/4-1/4}$，其他
Ti(Ⅳ)	−1.5，—，[1]，不可逆	—	—	饱和 $CaCl_2$： −0.12，—，1，−56，—
Tl(Ⅰ)	−0.47，—，[1]，—	−0.46，2.70，1，−56，波形好	−0.48，—，1，−56，波形好	—
Tl(Ⅲ)	—	>0，—，[2]，— [−0.47，—，1]	—	—
U(Ⅲ)	—	—	—	—
U(Ⅳ)	—	—	—	—
U(Ⅵ)	−1.01，在 1mol·$L^{-1}Na_2CO_3$，中： −0.95，1.5，1 在 0.5mol·$L^{-1}(NH_4)_2CO_3$ 中： −0.83，1.5，1 −1.45，—，1	—	—	—
V(Ⅱ)	在 0.5mol·$L^{-1}KHCO_3$，0.5mol·$L^{-1}Na_2CO_3$ pH9.4 时： (0.75)，−1.19，−1，不可逆，波形好 (−0.18)，−2.97，−2，稍不可逆，波形好	—	—	—
V(Ⅲ)	0.5mol·$L^{-1}KHCO_3$，0.5mol·$L^{-1}Na_2CO_3$， pH9.4， (−0.337)，−2.80，−2，+58 波形好	—	—	—
V(Ⅳ)	(−0.33)，—，−1，— （对阴极波有疑问）	—	—	—
V(Ⅴ)	−1.08，—，[1]，—	—	—	—
W(Ⅲ)	—	—	—	—
W(Ⅴ)	—	—	—	—
W(Ⅵ)	无阳极，阴极波	—	—	—
Yb(Ⅲ)	—	pH4.75 −1.41，1.66，1，—，波形好 −2.0，—，2，—，波形差	—	—
Zn(Ⅱ)	−1.20，—，[2]，—	—	−1.00，3.42，2，−28，波形好，明胶	—
Zr(Ⅳ)	无阳极，阴极波	−1.65，—，4，—，— 在无水甲醇中 pH3： −1.4，—	—	—

续表

支持电解质 / 元素及其氧化态	9 Cl^--$HClO_4$					10 1mol·L^{-1}HCl				
	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他
Ag(Ⅰ)			—					—		
Al(Ⅲ)	无阳极,阴极波					无阳极,阴极波				
As(Ⅲ)	−0.50,	—,	[3],	—,	波形差	新配溶液: −0.428, 通常控制在约 0.9m mol·L^{-1}以上 −0.67,	 6.04, 5.96,	 3, 3,	 −35, —,	 波形好 波形好,明胶
As(Ⅴ)			—			无阳极,阴极波				
Au(Ⅰ)			—					—		
Au(Ⅲ)			—					—		
Bi(Ⅲ)	−0.09,	—,	[3],	—		−0.09,	5.23,	3,	−19,	波形好,明胶
Cd(Ⅱ)	−0.65,	—,	[2],	—		−0.642,	3.58,	2,	−28,	波形好
Ce(Ⅲ)			—					—		
Ce(Ⅳ)			—					—		
Co(Ⅱ)			—					—		
Co(Ⅲ)			—					—		
Cr(Ⅱ)			—					—		
Cr(Ⅲ)	−1.00,	—,	[1],	—,	波形差					
Cr(Ⅵ)			—					—		
Cu(Ⅱ)	>0, −0.15,	—, ,	1 1,			+0.04, −0.22,	—, 3.39T,	1, 1,	—,	波形好,明胶 波形好,明胶
Eu(Ⅲ)										
Fe(Ⅱ)			—							

支持电解质 / 元素及其氧化态	11 8mol·L^{-1}HCl					12 12mol·L^{-1}HCl				
	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他
Ag(Ⅰ)	>0,	—,	[1]			>0 −0.65				
Al(Ⅲ)			—					—		
As(Ⅲ)	>0,	—,	[3]			>0, −0.55,	3.94, —,	3, 3,	—, —,	波形好 波形差
As(Ⅴ)			—			>0, −0.52,	—, 10.7T,	5, 3,	—, —,	波形差 波形好
Au(Ⅰ)			—					—		
Au(Ⅲ)			—					—		
Bi(Ⅲ)	−0.34,	—,	[3]			−0.57, −0.45	小,	?,	—,	波形差
Cd(Ⅱ)	−0.80,	—,	[2],	不可逆		无阳极,阴极波				
Ce(Ⅲ)			—							
Ce(Ⅳ)			—			>0, −0.68,	— —			
Co(Ⅱ)	无阳极,阴极波					无阳极,阴极波				
Co(Ⅲ)			—					—		
Cr(Ⅱ)			—					—		
Cr(Ⅲ)	无阳极,阴极波,(放置后生成$Cr(H_2O)_4Cl_2^+$,$E_{1/2}$大约为−0.6V)					无阳极,阴极波				
Cr(Ⅵ)						>0, −0.61,	, —,	 $i_1=i_2$		
Cu(Ⅱ)	>0, −0.42,	—, ,	[1] [1]			>0, −0.71,	—, —,	1 1		
Eu(Ⅲ)								—		
Fe(Ⅱ)						无阳极、阴极波				

续表

元素及其氧化态 \ 支持电解质	9 Cl^--$HClO_4$				
	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他
Fe(Ⅲ)	>0,	—,	[1]		
Ga(Ⅲ)			—		
Gd(Ⅲ)			—		
Ge(Ⅱ)			—		
Ge(Ⅳ)			—		
H(Ⅰ)			—		
Hg(Ⅰ)			—		
Hg(Ⅱ)	>0,	—,	[2],	—	
In(Ⅲ)			—		
Ir(Ⅳ)			—		
Mn(Ⅱ)			—		
Mo(Ⅵ)	−0.25				
Nb(Ⅴ)			—		
Nd(Ⅲ)			—		
Ni(Ⅱ)	−1.04,	—,	[2],	—	
Np(Ⅳ)			—		
Os(Ⅳ)			—		
Os(Ⅵ)			—		
Os(Ⅷ)			—		

元素及其氧化态 \ 支持电解质	10 1mol·$L^{-1}HCl$				
	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他
Fe(Ⅲ)	>0,	—,	[1]		
Ga(Ⅲ)	0.001mol·$L^{-1}HCl$: −1.2,	 —,	 [3],	 —,	 波形好
Gd(Ⅲ)			—		
Ge(Ⅱ)			—		
Ge(Ⅳ)	0.005mol·L^{-1} HCl,无阳极,阴极波				
H(Ⅰ)			—		
Hg(Ⅰ)	>0,	—,	1,—,	—,	沉淀
Hg(Ⅱ)	>0,	—,	2,—		
In(Ⅲ)	0.1mol·$L^{-1}HCl$: −0.56,	 —,	 3,	 —	
Ir(Ⅳ)			—		
Mn(Ⅱ)			—		
Mo(Ⅵ)	0.3mol·$L^{-1}HCl$: −0.26, −0.63,	 —, —,	 1, 2,	 —, —,	 波形差 波形好
Nb(Ⅴ)	0.9mol·$L^{-1}HNO_3$: −0.76,—,可能是催化波				
Nd(Ⅲ)			—		
Ni(Ⅱ)			—		
Np(Ⅳ)	−0.102,	−1,	−56,	—	
Os(Ⅳ)			—		
Os(Ⅵ)	>0,	4.77,	3,	—,	波形好
Os(Ⅷ)	>0, −0.35, −0.44,—,?,波形好,用明胶除去吸附波	9.59, 偏小,	5, ?	—,	波形好 波形差

元素及其氧化态 \ 支持电解质	11 8mol·$L^{-1}HCl$				
	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他
Fe(Ⅲ)	>0,	—,	[1]		
Ga(Ⅲ)	无阳极,阴极波				
Gd(Ⅲ)			—		
Ge(Ⅱ)	6mol·$L^{-1}HCl$: −0.45,	 —,	 2,	 —,	 波形好
Ge(Ⅳ)			—		
H(Ⅰ)			—		
Hg(Ⅰ)			—		
Hg(Ⅱ)	>0,	—,	[2]		
In(Ⅲ)	无阳极,阴极波				
Ir(Ⅳ)			—		
Mn(Ⅱ)	在很负的电位出现波				
Mo(Ⅵ)	>0				
Nb(Ⅴ)			—		
Nd(Ⅲ)			—		
Ni(Ⅱ)	−0.67,	—,	[2],	不可逆	
Np(Ⅳ)			—		
Os(Ⅳ)			—		
Os(Ⅵ)	9mol·$L^{-1}HCl$: >0, 氯离子迅速氧化	 4.1,	 3,	 —,	 波形好
Os(Ⅷ)	4mol·$L^{-1}HCl$: >0,9.47,5,—,波形好,反应产物 $OsCl_6^{3-}$。极谱波在−0.6V 开始上升				

元素及其氧化态 \ 支持电解质	12 12mol·$L^{-1}HCl$				
	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他
Fe(Ⅲ)	>0 −0.65				
Ga(Ⅲ)			—		
Gd(Ⅲ)			—		
Ge(Ⅱ)			—		
Ge(Ⅳ)			—		
H(Ⅰ)			—		
Hg(Ⅰ)			—		
Hg(Ⅱ)			—		
In(Ⅲ)	11.6mol·$L^{-1}HCl$: −0.772,	 —,	 3,	 −20,	 波形好
Ir(Ⅳ)			—		
Mn(Ⅱ)	无阳极,阴极波				
Mo(Ⅵ)	>0, −0.56,	 —,	 —,	 —,	 波形差
Nb(Ⅴ)	10mol·$L^{-1}HCl$20%(V/V)乙二醇: −0.40,	 0.82,	 1		
Nd(Ⅲ)			—		
Ni(Ⅱ)	−0.80,	—,	2		
Np(Ⅳ)					
Os(Ⅳ)			—		
Os(Ⅵ)			—		
Os(Ⅷ)	>0,11.8,5,—,波形好,反应产物:$OsCl_6^{3-}$。氯离子迅速氧化				

续表

元素及其氧化态 \ 支持电解质	9 Cl^{-}-$HClO_4$	10 1mol·L^{-1}HCl	11 8mol·L^{-1}HCl	12 12mol·L^{-1}HCl
	$E_{1/2}$, I, n, $E_{3/4-1/4}$, 其他	$E_{1/2}$, I, n, $E_{3/4-1/4}$, 其他	$E_{1/2}$, I, n, $E_{3/4-1/4}$, 其他	$E_{1/2}$, I, n, $E_{3/4-1/4}$, 其他
Pb(Ⅱ)	−0.434, —, [2], —	−0.44, 3.86, 2, −28, 波形好, 明胶	−0.62, —, [2]	−0.90, —, 2
Pd(Ⅱ)	—	—	—	—
Pr(Ⅲ)	—	—	—	—
Pt(Ⅱ)	—		—	—
Pt(Ⅳ)	—	—	—	—
Re(-1)	—	2.4mol·L^{-1}HCl: (−0.47), —, −2, — (−0.34), —, (−1), — (−0.17), —, −1, — −0.66, —, ?, —, 波形好	—	—
Re(Ⅲ)	—	—	—	—
Re(Ⅳ)	—	2.4mol·L^{-1}HCl: −0.53, —, 1, —波形好, (15℃)	—	—
Re(Ⅶ)	—	2.4mol·L^{-1}HCl: −0.40, —, —, —, —, (15℃)	—	—
Rh(Ⅲ)	—	—	—	—
Ru(Ⅲ)	—	−0.28, 1.76, 1, 不可逆, 波形好	—	—
Ru(Ⅳ)	—	>0, 1.66, 1, —, 波形好 −0.28, —, 1, 不可逆, 波形好	—	>0, 1.61, 1, —, 波形好 −0.51, —, 1, —, 波形差, 明胶不能抑制极大 −0.62, —, 1, —, 波形差, 明胶不能抑制极大。极谱波在−0.75 V开始上升
Sb(Ⅲ)	−0.16, , [3], —	−0.15, 5.57, 3, −19, 波形好, 明胶	−0.24, —, [3] 4mol·L^{-1}HCl (30℃): −0.224, —, 3, −19, 波形好	−0.25 −0.66
Sb(Ⅴ)		−0.35, 1.9, —, 不可逆, 波形差	>0, 3.03, [2], — [−0.24, —, 3]	>0, -, 2, −0.48, —, [3] −0.57, ., ., ?

续表

支持电解质 / 元素及其氧化态	9 Cl^{-}-$HClO_4$	10 1mol·L^{-1}HCl	11 8mol·L^{-1}HCl	12 12mol·L^{-1}HCl
	$E_{1/2}$，I，n，$E_{3/4-1/4}$，其他	$E_{1/2}$，I，n，$E_{3/4-1/4}$，其他	$E_{1/2}$，I，n，$E_{3/4-1/4}$，其他	$E_{1/2}$，I，n，$E_{3/4-1/4}$，其他
Sc(Ⅲ)	—		—	—
Se(-Ⅱ)	—	(−0.49)，−3.8，−2，—，波形好 产物 HgSe； (−0.10)，−1.3，—，—，波形好， 产物可能 Se	—	—
Se(Ⅳ)	—	>0，波形小 −0.1，— −0.4，— −0.5，—	—	—
Se(Ⅵ)	—	无阳极，阴极波	—	—
Sm(Ⅲ)	—	—	—	—
Sn(Ⅱ)	0.5mol·L^{-1}NaCl，2mol·L^{-1}$HClO_4$： −0.35，—，2，—	(−0.1)，—，−2，—，波形差，明胶 −0.47，4.07，2，，波形好，明胶	—	−0.83，，2，−28，—，明胶
Sn(Ⅳ)	>0，在 0.5mol·L^{-1}NaCl，2mol·L^{-1}$HClO_4$： −0.47，—	0.1，在明胶存在下，产生前波 −0.47，4.8T，4* 加 4mol·L^{-1}NH_4Cl 和明胶： −0.25，2.84，2，—，波形好 −0.52，3.49，2，—，波形好	>0，—，—，不可逆	−0.50，—，2，不可逆，—，明胶 −0.83，—，2，−28，—，明胶
Ta(Ⅴ)	—	0.9mol·L^{-1}HCl： −1.16，—，1，—	—	—
Te(-Ⅱ)	—	(−0.73)，—，−2，—，波形好，明胶	—	—
Te(Ⅳ)	—	—	—	—
Te(Ⅵ)	—	—	—	>0，—，—，—，波形差 −0.43，—，—，—，波形好，$i_2=i_1$ −0.79，—，—，—，波形好，$i_3=2i_1$
Th(Ⅳ)	—	—	—	
Ti(Ⅲ)	—	0.01mol·L^{-1}HCl： (−0.14)，—，−1，—	—	—
Ti(Ⅳ)	−0.90，，[1]，不可逆，波形差	0.1mol·L^{-1}HCl： −0.81，1.56，1，—，不可逆，明胶	>0，，[1]	—
Tl(Ⅰ)	—	−0.48，—，1，−56，波形好	0.67，—，[1]	无阳极，阴极波

元素及其氧化态	9 Cl^--$HClO_4$ $E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他
Tl(Ⅲ)	—				
U(Ⅲ)	—				
U(Ⅳ)	—				
U(Ⅵ)	−0.25	—	[1]		
V(Ⅱ)	—				
V(Ⅲ)	—				
V(Ⅳ)	无阳极，阴极波				
V(Ⅴ)	0.1mol·L^{-1}KCl，0.025mol·L^{-1} H_2SO_4，明胶： >0 −0.98	 1.65 3.31	 1 2	 — —	 波形好 波形差
W(Ⅲ)	—				
W(Ⅴ)	—				
W(Ⅵ)	无阳极，阴极波				
Yb(Ⅲ)	—				
Zn(Ⅱ)	无阳极，阴极波				
Zr(Ⅳ)	—				

元素及其氧化态	10 1mol·L^{-1}HCl $E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他
Tl(Ⅲ)	0.6mol·L^{-1}HCl： >0 −0.45	 3.83 1.89	 2 1	 — −56	 波形好 波形好
U(Ⅲ)	(−0.94)	—	−1	+51	波形好，0℃
U(Ⅳ)	−0.89	—	1	−56	
U(Ⅵ)	0.1mol·L^{-1}HCl： −0.18 2mol·L^{-1}HCl： −0.21 −0.9	 1.54 3.08 —	 1 2 1	 — —	 波形好 波形好
V(Ⅱ)	—				
V(Ⅲ)	−0.51	1.41	1	−56	波形好
V(Ⅳ)	—				
V(Ⅴ)	0.1mol·L^{-1}HCl，明胶： >0 −0.80	 — —	 1 2	 — —	 波形好 波形差
W(Ⅲ)	在3mol·L^{-1}HCl中呈绿色，无阳极，阴极波；呈黄色： (−0.45)	 —	 −2	 —	 波形好
W(Ⅴ)	—				
W(Ⅵ)	—				
Yb(Ⅲ)	—				
Zn(Ⅱ)	—				
Zr(Ⅳ)	—				

元素及其氧化态	11 8mol·L^{-1}HCl $E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他
Tl(Ⅲ)	—				
U(Ⅲ)	—				
U(Ⅳ)	—				
U(Ⅵ)	>0	—	[2]		
V(Ⅱ)	—				
V(Ⅲ)					
V(Ⅳ)	—				
V(Ⅴ)	[>0 −0.5	— —	1] —		 不可逆
W(Ⅲ)	—				
W(Ⅴ)	—				
W(Ⅵ)	>0 −0.76 10mol·L^{-1}HCl： >0 −0.60	— — 1.42 2.91	[1] [2] 1 2	 不可逆 —	 波形好 波形好
Yb(Ⅲ)	—				
Zn(Ⅱ)	无阳极，阴极波				
Zr(Ⅳ)	—				

元素及其氧化态	12 12mol·L^{-1}HCl $E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他
Tl(Ⅲ)	—				
U(Ⅲ)	—				
U(Ⅳ)	—				
U(Ⅵ)	>0 −0.63	— —	2 1		
V(Ⅱ)	(−0.538)	—	−1	+52	波形好，有小的极大
V(Ⅲ)	−0.526	—	1	−57	波形好
V(Ⅳ)	有明胶时： >0 −0.62 −0.75	 — — —	 1 — 2*		
V(Ⅴ)	—				
W(Ⅲ)	溶液显绿色：无阳极，阴极波 溶液显黄色：（阳极波 $E_{1/2}$=−0.53） 溶液显红色： (−0.56) −0.56	 −1.10 2.53	 −1 2	 — −28	 波形好 波形好
W(Ⅴ)					
W(Ⅵ)	变为红色：W（Ⅲ） >0 −0.55	 1.31 2.51	 1 2	 — —	 波形好 波形好
Yb(Ⅲ)	—				
Zn(Ⅱ)	无阳极，阴极波				
Zr(Ⅳ)	—				

续表

支持电解质 / 元素及其氧化态	13 饱和柠檬酸 $E_{1/2}$, I, n, $E_{3/4-1/4}$, 其他	14 柠檬酸盐，pH4 $E_{1/2}$, I, n, $E_{3/4-1/4}$, 其他	15 柠檬酸盐，pH6 $E_{1/2}$, I, n, $E_{3/4-1/4}$, 其他	16 NH_3-柠檬酸盐 $E_{1/2}$, I, n, $E_{3/4-1/4}$, 其他
Ag(Ⅰ)	>0，—，1，波形好，有极大	—	>0，—，1，波形差，沉淀（用氯化物作盐桥）	>0，—，1，—，波形好，有大的极大
Al(Ⅲ)	—	—	—	—
As(Ⅲ)	−0.58，—，3，—，波形差，生成砷膜 −0.73，—，3*，—，波形差 −1.02，—，3，波形差，有极大	−0.75，—，？	−1.46，—，6，−152，波形差，有大的极大	−1.63，—，6，−57，波形好，有极大
As(Ⅴ)	无阳极，阴极波	—	无阳极，阴极波	无阳极，阴极波
Au(Ⅰ)	—	—	—	—
Au(Ⅲ)	—	—	—	—
Bi(Ⅲ)	−0.025，—，3，−45，波形好	−0.19，—，[3]，—，波形好	−0.31，—，3，−25，波形好，有大的极大	−0.435，—，3，−45，波形好，在−1.3V 有极大
Cd(Ⅱ)	−0.514，—，2，−28，波形好	−0.59，—，[2]，—，波形好 0.5mol·L⁻¹柠檬酸钾 pH3 −0.611，—，2，−27，波形好	−0.700，—，2，−28，波形好	−0.706，—，2，−42，波形好
Ce(Ⅲ)	无阳极，阴极波	—	—	—
Ce(Ⅳ)	化学反应生成 3 价铈	—	—	>0，—，1，—，波形好
Co(Ⅱ)	无阳极，阴极波	无阳极，阴极波	无阳极，阴极波	−1.39，—，2，−82，波形好 −1.7，显示一个小的波
Co(Ⅲ)	—	—	—	在 0.5mol·L⁻¹柠檬酸钾中 $Co(NH_3)_6^{3+}$： −0.356，1.23，1， −1.519，2.43，2
Cr(Ⅱ)	—	—	(−1.0)，—，−1，—，波形差	—
Cr(Ⅲ)	−0.78，—，1，−59，波形差	—	−1.15，小，1，−108，波形差	无阳极，阴极波，沉淀
Cr(Ⅵ)	>0，—，3，—，波形好 有大的极大，在−0.78V 无波	—	>0，—，小于 3，—，—，$i_1=3i_2$ −0.383，—，3*，−55，波形好	−0.235，—，3，−75，波形好 记录到−0.9V −1.8，—，3，—，波形差
Cu(Ⅱ)	+0.03，—，2，−60，波形好 有小的极大 20%柠檬酸，$E_{1/2}=-0.16$	−0.03，—，[2]，—，波形好 1mol·L⁻¹柠檬酸钠 pH4.1： −0.111，—，2，−28，波形好	−0.170，—，2，−23，波形好 有小的极大	−0.165，—，1，−58，波形差 −0.34，—，1，−58，波形好
Eu(Ⅲ)	—	—	—	—
Fe(Ⅱ)	无阳极，阴极波	(−0.05)，—，−1	(−0.183)，−0.8，−1，+57，波形好	(−0.438)，—，−1，+35，波形好，有极大 −1.63，—，2，，波形差

续表

支持电解质 / 元素及其氧化态	13 饱和柠檬酸					14 柠檬酸盐，pH4					15 柠檬酸盐，pH6					16 NH_3-柠檬酸盐				
	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他
Fe(Ⅱ)	+0.23，	—，	1，	−56，	波形好	+0.05，	—，	1			0.225，	1.24，	1，	75，	波形好	−0.457，	，	1，	−58，	波形好
																−0.935，—，—，波形好 $i_2=0.5i_1$				
																−1.61，—，3*，—，波形差 $i_3=1.5i_1$				
Ga(Ⅲ)			—					—					—					—		
Gd(Ⅲ)			—					—					—					—		
Ge(Ⅳ)			—					—					—					—		
H(Ⅰ)			—					—					—					—		
Hg(Ⅰ)			—					—					—					—		
Hg(Ⅱ)			—					—					—					—		
In(Ⅲ)	−0.540，	—，	3，	−78，	波形好			—			无阳极，阴极波					−1.35，—，?，−145，波形差，小波				
Ir(Ⅳ)			—					—					—					—		
Mn(Ⅱ)	无阳极，阴极波					无阳极，阴极波					−1.615，	—，	2，	−52，	波形好	−1.62，	—，	2，	−71，	波形差
																−1.26，	，	1，	−122，	波形好
Mo(Ⅵ)	+0.038，	—，	1，	−56，	波形好			—			−1.011，	—，	3，	−130	波形好	−1.70，	—，	1，	—，	波形差
	−0.44，	—，	2，	−76，	波形好						1mol·L^{-1}柠檬酸钠，pH7：									
											−0.93，	3.6，	2，	不可逆，	波形好					
Nb(Ⅴ)			—					—			0.5mol·L^{-1}柠檬酸钾，pH6.8：							—		
											−1.73，	—，	1，							
											−2.03 (?)，	—，	1							
Nd(Ⅲ)			—					—					—					—		
Ni(Ⅱ)	−0.98，	—，	2，	−70，	波形差	无阳极，阴极波					无阳极，阴极波					−1.09，	—，	—，	−82，	波形差
																−1.39，	—，	2*，	−106，	波形好
Np(Ⅳ)			—					—					—					—		
Os(Ⅳ)			—					—					—					—		
Os(Ⅵ)			—					—										—		
Os(Ⅷ)	>0，—，5，—，波形好，柠檬酸缓慢氧化							—					—					—		
Pb(Ⅱ)	−0.358，	—，	2，	−28，	波形好	−0.43，	—，	[2]，	—，	波形好	−0.542，—，2，−27，波形好，有小的极大					−0.528，—，2，−28，波形好，明胶				

续表

支持电解质 元素及其氧化态	13 饱和柠檬酸					14 柠檬酸盐，pH4					15 柠檬酸盐，pH6					16 NH_3-柠檬酸盐				
	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他
Pd(Ⅱ)			—					—					—					—		
Pr(Ⅲ)			—					—					—					—		
Pt(Ⅱ)			—					—					—					—		
Pt(Ⅳ)			—					—					—					—		
Rh(Ⅲ)			—					—					—					—		
Ru(Ⅲ)			—					—					—					—		
Ru(Ⅳ)			—					—					—					—		
Sb(Ⅲ)	−0.38，	—，	3，	−63，	波形好	−0.64，	—，	[3]，	—，	波形好	−0.771，	—，	—，	−54，	波形好	−0.972，	—，	3，	−114，	波形好
											−1.120，	—，	—，	−109，	波形好	−1.79，	—，	3，	—，	波形差，极大
											i_2=1.6i，									
											−1.50，	—，	3*，	—，	波形差					
											i_3=1.3i，									
Sb(Ⅴ)	无阳极，阴极波							—			−1.56，	小，	5，	−76，	波形差	无阳极，阴极波				
Sc(Ⅲ)			—					—					—					—		
Se(-Ⅱ)			—					—					—					—		
Se(Ⅳ)			—					—					—					—		
Se(Ⅵ)			—					—					—					—		
Sm(Ⅲ)			—					—					—					—		
Sn(Ⅱ)	(−0.05)，	—，	−2，	+28，	波形好	(−0.21)，	—，	[−2]，	—，	波形好	(−0.406)，	—，	−2，	+36	波形好	溶液陈化 30min：				
	−0.40，	—，	2，	−28，	波形好	−0.54，	—，	[2]，	—，	波形好	−0.662，	—，	2，	−38，	波形好	(−0.470)，	—，	−2，	+13，	波形好
																−0.752，	—，	2，	−57，	波形好
Sn(Ⅳ)	无阳极，阴极波					0.25mol·L^{-1}柠檬酸铵：无阳极，阴极波					−1.0，很小的波					无阳极，阴极波				
Ta(Ⅴ)			—					—					—					—		
Te(-Ⅱ)			—			0.5mol·L^{-1}柠檬酸盐，pH3.3，明胶：							—					—		
						(−0.95)，	—，	−2												
Te(Ⅳ)	0.5mol·L^{-1}柠檬酸，pH1.6：							—					—							
	−0.05，	—，	4，	—，	吸附波															
	−0.4，	5.72T，	4*，	—，	大于0.4m mol·L^{-1}Te															

支持电解质 / 元素及其氧化态	13 饱和柠檬酸	14 柠檬酸盐，pH4	15 柠檬酸盐，pH6	16 NH_3-柠檬酸盐
	$E_{1/2}$, I, n, $E_{3/4-1/4}$, 其他	$E_{1/2}$, I, n, $E_{3/4-1/4}$, 其他	$E_{1/2}$, I, n, $E_{3/4-1/4}$, 其他	$E_{1/2}$, I, n, $E_{3/4-1/4}$, 其他
Te(Ⅴ)	—			−1.296，–，8，−73，波形好
Te(Ⅵ)	无阳极，阴极波	—	−1.237，—，8，−73，波形好	
Ti(Ⅳ)	0.2mol·L^{-1}柠檬酸： −0.37，—，1，−56	−0.73，—，1，—，波形好	0.4mol·L^{-1}柠檬酸钠，pH=5.5～6： −0.9，1.02，1，—，波形好，明胶	—
Tl(Ⅰ)	−0.442，—，1，−56，波形好	−0.45，—，[1]	−0.510，—，1，−58，波形好	−0.447，—，1，−58，波形好
Tl(Ⅲ)	—	—	—	—
U(Ⅲ)	—	—	—	—
U(Ⅳ)	—	—	—	—
U(Ⅵ)	−0.122，—，2，−63，波形好	0.1mol·L^{-1}柠檬酸钾，0.1mol·L^{-1}柠檬酸： −0.38，双波，2.4，2，—，波形差	−0.415，—，<2，−35，波形差	−0.585，小，1，−49，波形差，极大 −1.065，—，2*，−132，波形好
V(Ⅱ)	(−0.570)，—，−1，+55，波形好	—	1mol·L^{-1}柠檬酸钠，pH7： (−1.17)，−0.87，−1，+56，波形好 (−0.04)，—，−1，—，波形差 (+0.1)，—，−1，—，波形差	—
V(Ⅲ)	−0.571，—，1，−56 波形好	—	1mol·L^{-1}柠檬酸钠，pH7： (−0.10)，—，−1，—，波形差 (+0.08)，—，−1，—，波形差 −1.60，-，1，—，波形差	—
V(Ⅳ)	−0.67，（有小前波） −1.05，—，2*，不可逆，波形差	—	−0.44，有很小的波 −1.485，−2，—，[2]，波形差	(−0.05)，—，−1，—，波形差 −1.48，—，2，−170，波形好
V(Ⅴ)	+0.11，—，1，−56，波形好 −0.63，—，2，不可逆，波形差	—	>0，—，1，—，波形好，有大的极大 −1.53，—，2，−190，波形差	−0.268，—，1，−51，i，在−0.75V有极小 −1.358，—，2，−101，波形好
W(Ⅲ)	—	—	—	—
W(Ⅴ)		—	—	—
W(Ⅵ)	无阳极，阴极波	—	−1.50，—，催化波，波形差	−1.59，—，催化波，−53，波形差
Yb(Ⅲ)	—	—	无阳极，阴极波	无阳极，阴极波
Zn(Ⅱ)	−0.930，—，2，−28，波形差	−1.04，—，[2]，—，波形好	−1.37，—，2，−165，波形差	−1.236，—，2，−50，波形好，明胶
Zr(Ⅳ)		—	—	

续表

元素及其氧化态 \ 支持电解质	17 柠檬酸盐，pH13	18 1mol·L^{-1}KCN	19 10mol·L^{-1}KCN	20 0.1mol·L^{-1}乙二胺-KCl
	$E_{1/2}$，I，n，$E_{3/4-1/4}$，其他	$E_{1/2}$，I，n，$E_{3/4-1/4}$，其他	$E_{1/2}$，I，n，$E_{3/4-1/4}$，其他	$E_{1/2}$，I，n，$E_{3/4-1/4}$，其他
Ag(Ⅰ)	>0，—，1，—，波形差，沉淀	0.1mol·L^{-1}KCN，0.1mol·L^{-1}KCl： −0.3（?），—，1	>0，—，1，—，波形好	0.1mol·L^{-1}乙二胺： >0，—，[1]
Al(Ⅲ)	—	—	—	0.1mol·L^{-1}乙二胺： 沉淀
As(Ⅲ)	(−0.31)，—，−2，+28，波形好	—	>0，—，3，—，—，小的波 −1.40，—，3，−42，波形好，小的波	0.1mol·L^{-1}乙二胺： 无阳极，阴极波
As(Ⅴ)	无阳极，阴极波	—	无阳极，阴极波	—
Au(Ⅰ)	—	0.1mol·L^{-1}KCN： −1.46，—，1，—，波形好	—	—
Au(Ⅲ)	—	0.1mol·L^{-1}KCN： >0，—，2 −1.4，—，1	—	0.1mol·L^{-1}乙二胺： >0（显示出某些分离的波）
Bi(Ⅲ)	有明胶： −0.8，—，—，—，波形差 −0.9，—，—，—，波形差	—	>0，—，3，—，波形好，沉淀	0.1mol·L^{-1}乙二胺： 沉淀
Cd(Ⅱ)	−1.46，—，2，不可逆，波形差	−1.18，—，[2]，不可逆，波形好	−1.216，—，2，−33，波形好	0.1mol·L^{-1}乙二胺： −0.97，—，[2]，—，波形好 1mol·L^{-1}乙二胺，0.1mol·$L^{-1}$$KNO_3$： −0.934，3.13，2，—，波形好，明胶
Ce(Ⅲ)	—	—	—	—
Ce(Ⅳ)	−0.3，−0.4，−0.6，−0.8 波形差	—	无阳极，阴极波	—
Co(Ⅱ)	−1.45，—，2，—，波形好	−1.3，—，1，不可逆，波形好 Co(Ⅰ)：无阳极，阴极波	−1.235，(双波?)，小，1，−131，波形差，可能是双波	0.1mol·L^{-1}乙二胺： (−0.45)，—，[−1] 0.1mol·L^{-1}乙二胺，0.1mol·$L^{-1}$$KNO_3$： (−0.465)，—，−1，+56，波形好

续表

支持电解质 / 元素及其氧化态	17 柠檬酸盐，pH13					18 1mol·L^{-1}KCN					19 10mol·L^{-1}KCN					20 0.1mol·L^{-1}乙二胺-KCl				
	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他
Co(Ⅱ)			—			$Co(H_2O)(CN)_5^{3-}$： −1.45， —， 2， 不可逆，波形好 $Co(CN)_6^{3-}$： 无阳极、阴极波										0.1mol·L^{-1}乙二胺： −0.48， —， [1]				
Cr(Ⅲ)	−1.45，	—，	1，	—，	波形差	$Cr(CN)_6^{3-}$： −1.383，1.55， 1					无阳极，阴极波					0.1mol·L^{-1}乙二胺： 无阳极，阴极波				
Cr(Ⅵ)	−0.83， −1.49，	—， —，	3 1					—			>0，	—，	3，	—，	波形好	0.1mol·L^{-1}乙二胺： −0.44， —， —， —， 波形差 −1.11， —， —， —， 波形好				
Cu(Ⅰ)			—					—					—					—		
Cu(Ⅱ)	−0.50， —， 2， −28， 波形好 0.1mol·L^{-1}柠檬酸钾，1mol·L^{-1}KOH： −0.472，—，2，−28，波形好，明胶					无阳极，阴极波					无阳极，阴极波					0.1mol·L^{-1}乙二胺： −0.50， —， 2， —， 波形好 0.1mol·L^{-1}乙二胺，0.1mol·$L^{-1}KNO_3$： −0.51， 3.56， 2， −28， 波形好				
Eu(Ⅲ)			—					—					—					—		
Fe(Ⅱ)	(−0.95)， (−0.50)， (−0.30)，				波形差			—			无阳极，阴极波							—		
Fe(Ⅲ)	−0.93，—，1， −1.45，—，?， −1.70，—，3*				波形差			—			>0，小，1					沉淀				
Ga(Ⅲ)			—			−1.29，	—，	[3]，	—，	波形差			—			0.1mol·L^{-1}乙二胺： 无阳极，阴极波				
Gd(Ⅲ)			—					—					—					—		
Ge(Ⅱ)			—					—					—					—		
Ge(Ⅳ)			—					—					—					—		
H(Ⅰ)			—					—					—					—		
Hg(Ⅰ)			—					—					—					—		
Hg(Ⅱ)			—					—					—			0.1mol·L^{-1}乙二胺： >0， —， [2]				

续表

支持电解质 元素及其氧化态	17 柠檬酸盐,pH13					18 1mol·L^{-1}KCN					19 10mol·L^{-1}KCN					20 0.1mol·L^{-1}乙二胺-KCl				
	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他
In(Ⅲ)	—					—					—					−1.075,	—,	3,		波形好
Ir(Ⅳ)						Ir(Ⅲ),(Ⅳ)均无阳极阴极波					—					—				
Mn(Ⅱ)	无阳极,阴极波					−1.36, Mn(Ⅰ) (−1.36),	1.6, −1.6,	1, −1,	−56, +56,	波形好 波形好	−1.243,	—,	1,	−51,	波形好	0.1mol·L^{-1}乙二胺				沉淀
Mo(Ⅵ)	无阳极,阴极波					—					无阳极,阴极波					−1.95,	—,			波形差
Nb(Ⅴ)	—					—					—					—				
Nd(Ⅲ)	—					—					—					—				
Ni(Ⅱ)	无阳极,阴极波					加0.1mol·L^{-1}KCl:$E_{1/2}$=−1.36 Ni(Ⅰ)在0.1mol·L^{-1}NaCN中; (−0.75),	 —,	 −1,	 —,	 波形好	−1.346, 波大	—,	?,	−36,	波形好	0.1mol·L^{-1}乙二胺: −1.60, Co存在时,引起波变形	 —,	 [2],	 不可逆,	 波形好,
Np(Ⅳ)	—					—					—					—				
Os(Ⅳ)	—					Os(Ⅱ)在0.1mol·L^{-1}KCN中: (−0.74),	 −1.6,	 −1,	 —,	 波形差	—					—				
Os(Ⅵ)	—					0.1mol·L^{-1}KCN: >0, −0.81,	 5.3, 1.7,	 3, 1,	 —, −69,	 波形差 波形好	—					—				
Os(Ⅷ)	—					产生化学反应,生成6价锇					—					—				
Pb(Ⅱ)	−0.78, −1.5,	—, —,	2, ?	−28		−0.72,	—,	2,	—,	波形好	>0,	—,	2,	—,	波形好	−0.65,	—,	[2],	—,	波形好
Pd(Ⅱ)	—					−1.77, 0.1mol·L^{-1}KCN:无阳极,阴极波	—,	2,	−28		—					—				
Pr(Ⅲ)	—					—					—					—				
Pt(Ⅱ)	—					无阳极,阴极波					—					在1mol·L^{-1}乙二胺:无阳极,阴极波				
Pt(Ⅳ)	—					放置一定时间形成Pt-CN^-的络合物之后,能得到一个波					—					加硫氰酸盐(SCN^-): >0,	 —,	 —,	 —,	 波形好
Rh(Ⅲ)	—					−1.47,	—,	1,	不可逆		—					1mol·L^{-1}乙二胺,无阳极,阴极波(沉淀)				
Ru(Ⅲ)	—					$Ru(H_2O)Cl_5^{2-}$:无阳极,阴极波					—					—				
Ru(Ⅳ)	—					$RuCl_6^{2-}$:无阳极,阴极波					—					—				
Sb(Ⅲ)	(−0.44), −1.24,	—, 4.4,	−2, 3,		不可逆 不可逆	−1.11,	—,	[3]			>0,	—,	3,	波形好,	明胶	沉淀				

支持电解质 / 元素及其氧化态	17 柠檬酸盐,pH13					18 1mol·L⁻¹KCN					19 10mol·L⁻¹KCN					20 0.1mol·L⁻¹乙二胺-KCl				
	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他
Sb(Ⅴ)	无阳极,阴极波										无阳极,阴极波					—				
Sc(Ⅲ)	—					—					—					—				
Se(-Ⅱ)	—					—					—					—				
Se(Ⅳ)	—					—					—					0.1mol·L⁻¹乙二胺:无阳极,阴极波				
Se(Ⅵ)	—					—					—					0.1mol·L⁻¹乙二胺:无阳极,阴极波				
Sm(Ⅲ)	—					—					—					—				
Sn(Ⅱ)	(−0.91),	—,	−2			—					无阳极,阴极波					—				
	−1.12,	—,	2																	
Sn(Ⅳ)	−1.22,	—,	—,		不可逆	—					无阳极,阴极波					无阳极,阴极波				
Te(Ⅳ)	—					—					>0,	—,	—,	—,	波形好	0.1mol·L⁻¹乙二胺:				
											−1.15,	—,	—,	−48,	波形差, $i=1.3i_1$	−1.3,	—			
											−1.21,	—,	4*,	−26,	波形好, $i_3=0.75i_1$	−1.46,	—			
Te(Ⅴ)	−1.54,	—,	—,		不可逆	−1.36					−1.53,	—,	?,	−96,	波形差	—				
Ti(Ⅳ)	—					—					—					0.1mol·L⁻¹乙二胺:沉淀				
Tl(Ⅰ)	−0.56,	—,	1,	−58,	波形好	>0,	—,	1,	—,	波形好	—					−0.52,	—,	[1],	—,	波形好
Tl(Ⅲ)	—					—					—					—				
U(Ⅲ)	—					—					—					—				
U(Ⅳ)	—					—					—					—				
U(Ⅵ)	−0.98,	—,	—,	—,	波形好	—					无阳极,阴极波					0.1mol·L⁻¹乙二胺:沉淀				
V(Ⅱ)	—					—					无阳极,阴极波					—				
V(Ⅲ)	—					−1.17,	0.71,	1,		不可逆,波形好	—					—				
						−1.77,	0.62,	1*,	−53,	波形差										
V(Ⅳ)	(−0.47),	—,	−1,		稍不可逆,波形好	—					−1.45,	—,	1,	−117,	波形差	0.1mol·L⁻¹乙二胺:				
	−1.76,	—,	2,		不可逆,波形差											(−0.37),	—			
V(Ⅴ)	−1.70,	—,	2,		不可逆,波形差	—					−1.62,	,	3,	−107,	波形差	—				
W(Ⅵ)	无阳极,阴极波					无阳极,阴极波					—					0.1mol·L⁻¹乙二胺:无阳极,阴极波				
Yb(Ⅲ)	—					—					无阳极,阴极波					—				
Zn(Ⅱ)	−1.43,	,	2,		不可逆,波形好	无阳极,阴极波					无阳极,阴极波					0.1mol·L⁻¹乙二胺:				
																−1.58,	—			
Zr(Ⅳ)	—					—					—					—				

续表

支持电解质 / 元素及其氧化态	21 乙二胺-NH_3					22 乙二胺-K_3PO_4					23 乙二胺-KOH					24 乙二胺-KCN-KOH				
	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他
Ag(Ⅰ)	>0					>0					>0					>0				
Al(Ⅲ)	—					沉淀					无阳极,阴极波					无阳极,阴极波				
As(Ⅲ)	无阳极,阴极波					无阳极,阴极波					无阳极,阴极波					无阳极,阴极波				
As(Ⅴ)	—					—					—					—				
Au(Ⅰ)	—					—					—					—				
Au(Ⅲ)	—					—					—					—				
Bi(Ⅲ)	沉淀					沉淀					沉淀					>0				
Cd(Ⅱ)	−0.97,	—,	[2]			−0.95					−0.98,	—,	[2],	—,	波形好	−1.10				
Ce(Ⅲ)	—					—					—					—				
Ce(Ⅳ)	—					—					无阳极,阴极波					—				
Co(Ⅱ)	—					—					—					−1.55				
Co(Ⅲ)	−0.56,	—,	[1]			−1.70					−0.75					—				
Cr(Ⅱ)	—					—					—					—				
Cr(Ⅲ)	沉淀					无阳极,阴极波					沉淀					>0,	[?]			
Cr(Ⅵ)	—					>0					—					[>0?]				
						−1.11										−1.11				
Cu(Ⅰ)	—					—					—					—				
Cu(Ⅱ)	−0.58,	—,	[2]			−0.60					−0.60					>0				
Eu(Ⅲ)	—					—					—					—				
Fe(Ⅱ)	—					—					—					—				
Fe(Ⅲ)	沉淀					−0.59					沉淀					>0,	—,	—,	—,	沉淀
Ga(Ⅲ)	无阳极,阴极波					—					—					无阳极,阴极波				
Gd(Ⅲ)	—					—					—					—				

续表

支持电解质 元素及其氧化态	21 乙二胺-NH_3					22 乙二胺-K_3PO_4					23 乙二胺-KOH					24 乙二胺-KCN-KOH				
	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他
Ge(Ⅱ)			—					—					—					—		
Ge(Ⅳ)			—					—					—					—		
H(Ⅰ)			—					—					—					—		
Hg(Ⅰ)			—					—					—					—		
Hg(Ⅱ)			—			>0,—,[2],与汞池产生化学反应							—			>0,—,[2],—,与汞池产生化学反应				
In(Ⅲ)	−1.14,	—,	[3]			−1.18					−1.49					−1.33				
Ir(Ⅳ)			—					—					—					—		
Mn(Ⅱ)	沉淀					沉淀					沉淀					沉淀				
Mo(Ⅵ)			—				无阳极,阴极波					无阳极,阴极波					无阳极,阴极波			
Nb(Ⅴ)			—					—					—					—		
Nd(Ⅲ)			—					—					—					—		
Ni(Ⅱ)		无阳极,阴极波				−1.46						无阳极,阴极波				−1.52				
Np(Ⅳ)			—					—					—					—		
Os(Ⅳ)			—					—					—					—		
Os(Ⅵ)			—					—					—					—		
Os(Ⅷ)			—					—					—					—		
Pb(Ⅱ)	−0.69,	—,	[2]			−0.71					−0.79,	—,	[2],	—,	波形好	>0,	—,	[2]		
Pd(Ⅱ)			—					—					—					—		
Pr(Ⅲ)			—					—					—					—		
Pt(Ⅱ)			—					—					—					—		
Pt(Ⅳ)			—					—					—					—		
Re(-Ⅰ)			—					—					—					—		
Re(Ⅲ)			—					—					—					—		
Re(Ⅳ)			—					—					—					—		
Re(Ⅶ)			—					—					—					—		
Rh(Ⅲ)			—					—					—					—		
Ru(Ⅲ)			—					—					—					—		

续表

支持电解质 / 元素及其氧化态	21 乙二胺-NH_3					22 乙二胺-K_3PO_4					23 乙二胺-KOH					24 乙二胺-KCN-KOH				
	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他
Ru(Ⅳ)			—					—					—					—		
Sb(Ⅲ)	−1.06，	—，	[3]			−1.07					−1.35					−1.20				
Sb(Ⅴ)			—					—					—					—		
Sc(Ⅲ)			—					—					—					—		
Se(-Ⅱ)			—					—					—					—		
Se(Ⅳ)			—					—					—					—		
Se(Ⅵ)			—					无阳极，阴极波					—					无阳极，阴极波		
Sm(Ⅲ)			—					—					—					—		
Sn(Ⅱ)			—					—					—					—		
Sn(Ⅳ)			—					无阳极，阴极波					无阳极，阴极波					无阳极，阴极波		
Ta(Ⅴ)			—					—					—					—		
Te(-Ⅱ)			—					—					—					—		
Te(Ⅳ)			—					—					—					—		
Te(Ⅵ)			—			−1.85							—			−1.66				
Th(Ⅳ)			—					—					—					—		
Ti(Ⅲ)			—					—					—					—		
Ti(Ⅳ)	沉淀					−1.6，	—，	—，		不可逆			—			沉淀				
Tl(Ⅰ)	−0.49，	—，	[1]			−0.54					−0.48，	—，	[1]，	—，	波形好	>0				
Tl(Ⅲ)			—					—					—					—		
U(Ⅲ)			—					—					—					—		
U(Ⅳ)			—					—					—					—		
U(Ⅴ)			—			−1.50							—			沉淀				
V(Ⅱ)			—					—					—					—		
V(Ⅲ)			—					—					—					—		
V(Ⅳ)			—					不可逆波					—					—		
V(Ⅴ)			—			−1.75							无阳极，阴极波			−1.77				
W(Ⅲ)			—					—					—					—		
W(Ⅴ)			—					—					—							
W(Ⅵ)			—					无阳极，阴极波					无阳极，阴极波					无阳极，阴极波		
Yb(Ⅲ)																				
Zn(Ⅱ)			无阳极，阴极波			−1.42							无阳极，阴极波			−1.72				
Zr(Ⅳ)			—										—					-		

续表

支持电解质 / 元素及其氧化态	25 EDTA,pH2					26 EDTA,pH7				
	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他
Ag(Ⅰ)	—					—				
Al(Ⅲ)	—					—				
As(Ⅲ)	[约−0.5],—					[约−1.0]				
As(Ⅴ)	—					—				
Au(Ⅰ)	—					—				
Au(Ⅲ)	—					—				
Bi(Ⅲ)	−0.50,	—,	[3],	−93,	波形好	−0.66,	—,	[3],	—,	波形好
Cd(Ⅱ)	−0.65,	—,	2	—,	波形差,相当于Cd^{2+}的波	−1.27,	—,	[2],	—,	波形差
	−0.85,	—,	2*		波形好,相当于$Cd(EDTA)^{2-}$的波					
Ce(Ⅲ)	—					—				
Ce(Ⅳ)	—					—				
Co(Ⅱ)	无阳极,阴极波					无阳极,阴极波				
Co(Ⅲ)	0.3mol·L^{-1}EDTA,0.3mol·L^{-1}吡啶,0.3mol·L^{-1}吡啶盐酸盐:					—				
	>0,	—,	1,	—,	波形好					
Cr(Ⅱ)	—					—				
Cr(Ⅲ)	—					—				
Cr(Ⅵ)	—					—				
Cu(Ⅰ)	—					—				
Cu(Ⅱ)	−0.17,	—,	[2],	−60,	波形好	−0.31,	—,	[2],	−57,	波形好
						0.25mol·L^{-1}EDTA,pH7:				
						−0.41,	2.83,	2,	−28,	波形好
Eu(Ⅲ)	—					0.1mol·L^{-1}EDTA,pH=6~8:				
						−1.17,	1.3,	1,	−58	
Fe(Ⅱ)	(0.04~0.4)mol·L^{-1}EDTA,pH4:					—				
	(−0.12),	−1.45,	−1,	+56,	波形好					
Fe(Ⅲ)	−0.12,	—,	[1],	−56,	波形好	−0.15,	1.46,	[1]		
Ga(Ⅲ)	—					—				
Gd(Ⅲ)	—					—				
Ge(Ⅱ)	—					—				
Ge(Ⅳ)	—					0.1mol·L^{-1}EDTA,pH=6~8,明胶				
						−1.30,	—,	?		
H(Ⅰ)	—					—				
Hg(Ⅰ)	—					—				

支持电解质 / 元素及其氧化态	27 EDTA-K_2CO_3					28 EDTA,pH12				
	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他
Ag(Ⅰ)	—									
Al(Ⅲ)	无阳极,阴极波					—				
As(Ⅲ)	无阳极,阴极波					无阳极,阴极波				
As(Ⅴ)	—					—				
Au(Ⅰ)	—					—				
Au(Ⅲ)	—					—				
Bi(Ⅲ)	−0.78					−0.61,	小,	[3],	—,	波形好
Cd(Ⅱ)	−71.2,	—,	[2],	不可逆,	波形差	−1.28,	—,	[2],	—,	波形差
Ce(Ⅲ)	—					—				
Ce(Ⅳ)	—					—				
Co(Ⅱ)	无阳极,阴极波					在0.1mol·L^{-1}EDTA,2mol·L^{-1}NaOH中也无阳极,阴极波				
Co(Ⅲ)	—					—				
Cr(Ⅱ)	—					—				
Cr(Ⅲ)	—									
Cr(Ⅵ)	—					—				
Cu(Ⅰ)	—					—				
Cu(Ⅱ)	−0.50,	—,	[2]			−0.51,	—,	[2],	−71,	波形好
Eu(Ⅲ)	—					0.1mol·L^{-1}EDTA,0.2mol·L^{-1}NaOH:				
						−1.22,	1.5,	1,	[−56]	
Fe(Ⅱ)	—					—				
Fe(Ⅲ)	—					沉淀				
Ga(Ⅲ)	—					—				
Gd(Ⅲ)	—					—				
Ge(Ⅱ)	—					—				
Ge(Ⅳ)	—					—				
H(Ⅰ)	—					—				
Hg(Ⅰ)	—					—				

续表

支持电解质 / 元素及其氧化态	25 EDTA，pH2					26 EDTA，pH7					27 EDTA-K_2CO_3					28 EDTA，pH12				
	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他
Hg(Ⅱ)			—					—					—					—		
In(Ⅲ)			—					—					—					—		
Ir(Ⅳ)			—					—					—					—		
Mn(Ⅱ)			无阳极，阴极波					无阳极，阴极波					无阳极，阴极波			沉淀				
Mo(Ⅵ)	0.1mol·L^{-1}EDTA，0.1mol·L^{-1}HAc，0.1mol·$L^{-1}$$NH_4Ac$： −0.63							—					—					—		
Nb(Ⅴ)	pH3.0： −0.609 −1.05	— —	1 1					—					—					—		
Nd(Ⅲ)			—					—					—					—		
Ni(Ⅱ)			无阳极，阴极波					无阳极，阴极波					无阳极，阴极波					无阳极，阴极波		
Np(Ⅳ)			—					—					—					—		
Os(Ⅳ)			—					—					—					—		
Os(Ⅵ)			—					—					—					—		
Os(Ⅷ)			—					—					—					—		
Pb(Ⅱ)	−0.75 0.05mol·L^{-1}EDTA，1mol·L^{-1}HAc，1mol·$L^{-1}$$NH_4Ac$，$pH_4$： −1.1	—	[2]	−126	波形好	−1.37	—	[2]	—	波形差			—			−1.32	—	[2]	—	波形差
Pd(Ⅱ)			—					—					—					—		
Pr(Ⅲ)			—					—					—					—		
Pt(Ⅱ)			—					—					—					—		
Pt(Ⅳ)			—					—					—					—		
Re(-Ⅰ)			—					—					—					—		
Re(Ⅲ)			—					—					—					—		
Re(Ⅳ)			—					—					—					—		
Re(Ⅶ)			—					—					—					—		
Rh(Ⅲ)			—					—					—					—		
Ru(Ⅲ)			—					—					—					—		
Ru(Ⅳ)			—					—					—					—		
Sb(Ⅲ)	−0.62	—	[3]	−81	波形好	−0.79	—	[3]	—	波形好			—			−1.09	—	[3]	−104	波形好
Sb(Ⅳ)			—					—					—					—		
Sb(Ⅴ)			—					—					—					—		
Sc(Ⅲ)			—					—					—					—		
Se(-Ⅱ)			—					—					—					—		
Se(Ⅳ)			—					—					—					—		

支持电解质 / 元素及其氧化态	25 EDTA,pH2					26 EDTA,pH7					27 EDTA-K_2CO_3					28 EDTA,pH12				
	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他
Sn(II)	[约−0.7]					−1.26,	—,	[2]			—					−1.36,	小,	[2]		
Sn(IV)	—					—					—					—				
Ta(V)	—					—					—					—				
Te(-II)	—					—					—					—				
Te(IV)	—					—					—					—				
Te(VI)	—					—					—					—				
Ti(III)	pH=1.0~2.5: (−0.22),	—,	−1,	+58		—					—					—				
Ti(IV)	pH=1.0~2.5: −0.22,	—,	1,	−56		—					0.1mol·L^{-1}EDTA,2mol·L^{-1}NaAc: −0.53,	—,	[1]			—				
Tl(I)	−0.50,	—,	[1],	−102,	波形好	−0.50,	—,	[1],	−89,	波形好	—					−0.60,	—,	[1],	−89	
Tl(III)	—					—					—					—				
U(III)	—					—					—					—				
U(IV)	—					—					—					—				
U(V)	−0.25,	—,	[2?],	−78,	波形好	—					—					—				
U(VI)						−0.37,	—,	[1],	−55,	—, 波形好	−0.98,	—,	—,	—,	波形差	−0.97,	小,	[1],	—,	波形好
V(II)	—					0.1mol·L^{-1}EDTA,pH<8.3: (−1.27),	−1.10,	−1,	+58,	波形好	—					—				
V(III)	—					0.1mol·L^{-1}EDTA,pH=5~8.5: −1.27,	1.20,	1,	−58,	波形好	—					—				
V(IV)	—					—					0.1mol·L^{-1}EDTA,pH9.5: −1.25,	2.20,	2			—				
V(V)	—					—					0.1mol·L^{-1}EDTA,pH9.5: −1.22,	3.29,	3			—				
W(III)	—					—					—					—				
W(V)	—					—					—					—				
W(VI)	在0.1mol·L^{-1}EDTA-HAc-NH_4Ac中无阳极,阴极波					—					—					—				
Yb(III)	—					—					—					—				
Zn(II)	无阳极,阴极波					无阳极,阴极波					无阳极,阴极波					无阳极,阴极波 在0.08mol·L^{-1}EDTA,2mol·L^{-1}NaOH中: −1.4,	—,	[2],	—,	波形好
Zr(IV)	—					—					—					—				

续表

支持电解质 / 元素及其氧化态	29 1mol·L^{-1}NaF					30 谷胺酸盐					31 甘氨酸					32 $N_2H_4 \cdot 2HCl$				
	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他
Ag(Ⅰ)	>0,	2.35,	1			>0					>0					>0	—,	1,	—,	波形好
Al(Ⅲ)			—			无阳极,阴极波					沉淀							—		
As(Ⅲ)			—			−1.60,	—,	—,	—,	波形差	无阳极,阴极波					−0.192,	—,	3,	不可逆,	波形好,电极产物As膜
																−0.575,	—,	6*,	−6,	波形好
As(Ⅴ)			—					—			无阳极,阴极波					无阳极,阴极波				
Au(Ⅰ)			—					—					—					—		
Au(Ⅲ)	>0							—					—					—		
Bi(Ⅲ)	pH=0.7~2.1:					沉淀					沉淀					−0.197,	—,	3,	−16,	波形好
	−0.07,	4.88,	3																	
Cd(Ⅱ)	−0.633,	2.99,	2,	—,	波形好	−0.48,	—,	[2]			−0.68					−0.729,	—,	2,	−27,	波形好
Ce(Ⅲ)			—			沉淀							—			无阳极,阴极波				
Ce(Ⅳ)			—			沉淀					无阳极,阴极波					化学反应生成:Ce(Ⅲ)				
Co(Ⅱ)	pH=3~6:					(−0.068),	—,	−1,	+58,	波形好	pH9.8:$E_{1/2}$=−1.24					无阳极,阴极波				
	−1.38,	2.75,	2			−1.34,	—,	2												
Co(Ⅲ)			—			−0.084,	—,	1,	−60				—					—		
						(在−1.34可能有第二波)														
Cr(Ⅱ)			—					—					—					—		
Cr(Ⅲ)			—			无阳极,阴极波					沉淀					无阳极,阴极波				
Cr(Ⅵ)	pH9.3,明胶:					−0.31					−0.19					−0.590,	—,	3,	−70,	波形差
	−0.26,	2.98				−0.97					−1.59									
	−1.1																			
Cu(Ⅰ)			—					—					—					—		
Cu(Ⅱ)	pH5:										−0.29					>0,	,	1,	—,	波形好
	±0.00,	3.48,	2,	—,	波形好	−0.14,	—,	[1]			0.1mol·L^{-1}甘氨酸,0.9mol·L$^{-1}KNO_3$					−0.326,	—,	1,	−45,	波形好
						−0.31,	—,	[1]			pH10.25:									
						0.04mol·L^{-1}谷胺酸盐,0.06mol·L$^{-1}KH_2PO_4$					−0.371,	,	[2],	−56,	波形好					
						pH7.6:														
						−0.226,	—,	2,	−56,	波形好										

续表

支持电解质 / 元素及其氧化态	29 1mol·L⁻¹NaF	30 谷胺酸盐	31 甘 氨 酸	32 N_2H_4·2HCl
	$E_{1/2}$, I, n, $E_{3/4-1/4}$, 其他	$E_{1/2}$, I, n, $E_{3/4-1/4}$, 其他	$E_{1/2}$, I, n, $E_{3/4-1/4}$, 其他	$E_{1/2}$, I, n, $E_{3/4-1/4}$, 其他
Eu(Ⅲ)	—	—	—	
Fe(Ⅱ)	0.1mol·L⁻¹KHF_2: (+0.11), —, −1, 不可逆	—	—	无阳极,阴极波
Fe(Ⅲ)	pH7: −0.74, —, 1, 不可逆,波形差 −1.44, —, 2, 不可逆,波形差 0.1mol·L⁻¹KHF_2: −0.54, —, 1, 不可逆	沉淀	沉淀	>0, —, 1, —, 波形好
Ga(Ⅲ)	—	—	−1.20, —, —, 不可逆	—
Gd(Ⅲ)	—	—	—	—
Ge(Ⅱ)	—	—	—	—
Ge(Ⅳ)	无阳极,阴极波	—	—	—
H(Ⅰ)	—	—	—	—
Hg(Ⅰ)	>0, —, [1]	—	—	—
Hg(Ⅱ)	>0, —, [2]	>0	>0, —, [2]	—
In(Ⅲ)	—	沉淀	−0.90	−0.648, —, ?, −25, 波形好 −0.91, —, 3*, −53, 波形好, $i_2=0.5i_1$
Ir(Ⅲ)	—	—	—	—
Ir(Ⅳ)	−1.4, —, ?, 不可逆,波形差	—	—	—
Mn(Ⅱ)	pH=2.5~7: −1.55, 3.93, 2	−1.53	−1.45, —, [2]	无阳极,阴极波
Mo(Ⅵ)	—	无阳极,阴极波	无阳极,阴极波	化学反应生成Mo(Ⅴ): >0, —, 1, —, 波形好 −0.435, —, 1, −83, 波形好
Nb(Ⅴ)	3mol·L⁻¹NH_4F: −1.90, , 1	—		—
Nd(Ⅲ)	—	—	—	—
Ni(Ⅱ)	−1.12, 2.29, 2	−1.24 −1.55	pH5.0: $E_{1/2}$=−0.98	无阳极,阴极波
Np(Ⅳ)		—	—	—

续表

支持电解质 元素及其氧化态	29 1mol·L⁻¹NaF					30 谷胺酸盐					31 甘 氨 酸					32 $N_2H_4 \cdot 2HCl$				
	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他
Os(Ⅳ)			—					—					—					—		
Os(Ⅵ)			—					—					—					—		
Os(Ⅷ)			—					—					—			>0.40,—,—,波形好,锇的浓度>0.2m mol·L⁻¹时,与N_2H_4迅速发生化学氧化反应				
Pb(Ⅱ)	pH=1～3:					沉淀					pH4.5:$E_{1/2}$=−0.23[?]					−0.544,	—,	2,	—,	波形好
	−0.414,	4.08,	2																	
Re(Ⅶ)			—					—					—					—		
Rh(Ⅲ)	pH4.7,明胶:							—					—					—		
	−0.1,	—,	—,	—,	波形差															
	−1.0,	—,	—,	—,	波形差															
Ru(Ⅲ)			—					—					—					—		
Ru(Ⅳ)			—					—					—					—		
Sb(Ⅲ)	pH=3～4.4:小前波,							—			沉淀					−0.197,	—,	3,	−21,	波形好
	−0.683,5.91T,[3*],波形好																			
Sb(Ⅴ)			—					—			沉淀					>0,	—,	2,	—,	波形差
																−0.21,	—,	3,	−51,	波形好
Sc(Ⅲ)			—					—					—					—		
Se(−Ⅱ)			—					—					—					—		
Se(Ⅳ)	−0.80,	—,	—,	—,	波形好			—			−1.60,	—,	—,	不可逆				—		
	−1.44,—,—,—,—,可能出现好的波																			
Se(Ⅵ)			—					—					—					—		
Sm(Ⅲ)			—					—					—					—		
Sn(Ⅱ)	pH=4～6:										沉淀					−0.25,	小前波,	[2],	−83,	波形好
	(−0.20),	−4.10,	−2,		不可逆											−0.53,	—,	2*,	−28,	波形好
	−0.73,	4.10,	2,	[−28]																
Sn(Ⅳ)	无阳极,阴极波							—			沉淀					−0.214,	—,	2,	−76,	波形好
	(在新配制的溶液中出现不定的波)															−0.527,	—,	2,	−25,	波形好

续表

支持电解质 / 元素及其氧化态	29 1mol·L^{-1}NaF					30 谷胺酸盐					31 甘 氨 酸					32 $N_2H_4\cdot 2HCl$				
	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他
Ta(Ⅴ)			—					—					—					—		
Te(-Ⅱ)			—					—					—					—		
Te(Ⅳ)	−0.89	6.70	4	—	—,(pH6.9)			—			无阳极,阴极波							—		
Te(Ⅵ)	pH=6.5~9.5:					−1.35							—			−0.747	小	—	—	波形好
	−1.50	2.35														使极谱波上升开始早				
Ti(Ⅳ)			—					—					—					—		
Tl(Ⅰ)	−0.50	2.67	1			−0.45					−0.45					−0.562	—	1	−57	波形好
U(Ⅳ)			—					—			0.045mol·L^{-1}甘氨酸,0.005mol·$L^{-1}HClO_4$							—		
											0.05mol·$L^{-1}NaClO_4$,pH2.8:									
											(+0.12)	—	—	—	波形好					
U(Ⅵ)	−0.94	1.4	1			无阳极,阴极波					无阳极,阴极波					−0.16	—	2	—	波形好
	0.01mol·L^{-1}HF:										0.045mol·L^{-1}甘氨酸,0.005mol·$L^{-1}HClO_4$					−0.885	—	1	—	波形好
	−0.21	2.48	2								0.05mol·$L^{-1}NaClO_4$,pH2.8:									
											−0.19	—	—	"可逆的"	波形好					
V(Ⅱ)			—					—					—			(−0.457)	—	−1	+55	波形好
V(Ⅲ)	无阳极,阴极波,沉淀							—					—			−0.462	—	1	−59	波形好
V(Ⅳ)			—			(−0.11)					无阳极,阴极波					−0.99	—	2		不可逆,波形差
						−1.25														
						−1.64														
V(Ⅴ)			—			−0.44					−1.21					−0.5	有小前波	—	—	波形差
						−1.32										−0.9	—	—		不可逆,波形差
W(Ⅲ)			—					—					—					—		
W(Ⅴ)			—					—					—					—		
W(Ⅵ)			—			无阳极,阴极波					无阳极,阴极波					无阳极,阴极波				
																沉淀				
Yb(Ⅲ)			—					—					—					—		
Zn(Ⅱ)	pH=4~6.5:					−1.28					pH5.5;$E_{1/2}$=−1.10					−0.983	—	2	—	波形差
	−1.14	3.15	2																	
Zr(Ⅳ)			—					—					—					—		

续表

支持电解质 / 元素及其氧化态	33 N_2H_4-NH_3	34 N_2H_4-NaOH	35 0.1mol·$L^{-1}OH^-$	36 1mol·L^{-1}NaOH
	$E_{1/2}$, I, n, $E_{3/4-1/4}$, 其他	$E_{1/2}$, I, n, $E_{3/4-1/4}$, 其他	$E_{1/2}$, I, n, $E_{3/4-1/4}$, 其他	$E_{1/2}$, I, n, $E_{3/4-1/4}$, 其他
Ag(Ⅰ)	＞0,波高减小,1,—,波形好,明胶	无阳极,阴极波 沉淀	—	—
Al(Ⅲ)	—	—	无阳极,阴极波	无阳极,阴极波
As(Ⅲ)	明胶: −1.11, —, 3, −63, — 小前波,电极产物 As 膜 −1.30,—,3*,—,波形好,大极大 −1.56,—,[6*],−54,波形差,大极大	无阳极,阴极波	(−0.226),−3.18,−2,—,波形好,明胶	0.5mol·L^{-1}KOH,明胶: (−0.26),−3.82, −2, —, 波形好
As(Ⅴ)	无阳极,阴极波	无阳极,阴极波	无阳极,阴极波	无阳极,阴极波
Au(Ⅰ)	—	—	—	—
Au(Ⅲ)	—	—	—	2mol·L^{-1}KOH: −0.2, — −0.4,扩散电流常数降低 −1.1,放置后扩散电流常数升高, 不可逆波
Bi(Ⅲ)	−1.54, —, 3, 不可逆,波形差 明胶,有沉淀产生	−0.705, —, 3, −32, 波形好 −1.54,—,—,−76,波形差,明胶	—	−0.6, —, [3], —, —, 有沉淀
Cd(Ⅱ)	明胶: −0.842, —, 2, −63, 波形好 −1.56, —, —, —, 波形差, $i_2=0.25i_1$	−0.701, —, 2, −38, 波形差 −0.813,—,2*,−31,波形好,有沉淀	—	−0.783,—,[2],−38,波形好,有沉淀
Ce(Ⅲ)	无阳极,阴极波	无阳极,阴极波	—	—
Ce(Ⅳ)	化学反应生成:Ce(Ⅲ)	化学反应生成:Ce(Ⅲ)	—	—
Co(Ⅱ)	−1.29, —, 2, 约−50,波形差	−1.42,—,2,−63,波形好,有沉淀	—	1mol·L^{-1}KOH:−1.46,—,[2], −90,波形好,溶解度约0.1mmol·L^{-1}

续表

元素及其氧化态 \ 支持电解质	33 N_2H_4-NH_3	34 N_2H_4-NaOH	35 0.1mol·L⁻¹OH^-	36 1mol·L⁻¹NaOH
	$E_{1/2}$, I, n, $E_{3/4-1/4}$, 其他	$E_{1/2}$, I, n, $E_{3/4-1/4}$, 其他	$E_{1/2}$, I, n, $E_{3/4-1/4}$, 其他	$E_{1/2}$, I, n, $E_{3/4-1/4}$, 其他
Co(Ⅱ)			—	—
Cr(Ⅱ)	—	—	—	−1.94, —, 2, —,—, 有沉淀
Cr(Ⅲ)	−1.402, —, 1, 不可逆，波形好 −1.7, —, 2, 不可逆，波形差，有少许沉淀	无阳极，阴极波	—	—
Cr(Ⅵ)	化学反应生成:Cr(Ⅲ): −1.400, —, 1, 不可逆，波形好 −1.7, —, 2, 不可逆，波形差	−0.93, —, 3, 不可逆，波形好	0.2mol·L⁻¹NaOH: −0.97, —, [3], 不可逆，波形好	−0.85, 5.72, 3, 不可逆，波形好
Cu(Ⅰ)	−0.521, —, 1, −60, 波形好	—	—	—
Cu(Ⅱ)	化学反应生成:Cu(Ⅰ)	−0.8, 小, —, 波形差，有沉淀	—	−0.410, 2.91, 2, 不可逆，波形好，溶解度是2.2mmol·L⁻¹
Eu(Ⅲ)	—	—	—	—
Fe(Ⅱ)	−1.47,—,2,−39, 波形好，明胶	(−0.59), —, −1, 不可逆，波形好 −1.38, —, 2, 不可逆，波形差	—	(−0.9),—, −1, +56, —, 有沉淀
Fe(Ⅲ)	−1.09, —, 1, 不可逆，波形好 −1.49, —, 2, −38, 波形好，$i_2=4i_1$，有沉淀	−0.97, —, 1, 不可逆，波形差 −1.58, —, 2, −45, 波形好，有沉淀	—	沉淀 3mol·L⁻¹KOH,3%甘露糖醇: −1.12, —, 1, —, 波形好 −1.74, —, 2 无阳极，阴极波
Ga(Ⅲ)	—	—	—	—
Gd(Ⅲ)	—	—	—	—
Ge(Ⅱ)	—	—	—	—
Ge(Ⅳ)	—	—	—	—
H(Ⅰ)	—	—	—	—
Hg(Ⅰ)	—	—	—	—

续表

支持电解质 / 元素及其氧化态	33 N_2H_4-NH_3				
	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他
Hg(Ⅱ)			—		
In(Ⅲ)	−0.90	—	?		不可逆，波形好，有沉淀
Ir(Ⅳ)			—		
Mn(Ⅱ)	−1.16	—	2	−31	波形差，有极大
Mo(Ⅵ)	−1.72	—	[1]	−45	波形差
Nb(Ⅴ)			—		
Nd(Ⅲ)			—		
Ni(Ⅱ)	−1.079	—	2	−31	波形好，极大
Np(Ⅳ)			—		
Os(Ⅳ)			—		
Os(Ⅵ)			—		
Os(Ⅷ)			—		

支持电解质 / 元素及其氧化态	34 N_2H_4-NaOH				
	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他
Hg(Ⅱ)					
In(Ⅲ)	−1.15	—	?	−31	波形差
	−1.30	—	?	−126	波形差，$i_2=2i_1$
Ir(Ⅳ)			—		
Mn(Ⅱ)			无阳极，阴极波		
Mo(Ⅵ)			无阳极，阴极波		
Nb(Ⅴ)			—		
Nd(Ⅲ)			—		
Ni(Ⅱ)			无阳极，阴极波		
Np(Ⅳ)			—		
Os(Ⅳ)			—		
Os(Ⅵ)			—		
Os(Ⅷ)			—		

支持电解质 / 元素及其氧化态	35 0.1mol·$L^{-1}OH^-$				
	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他
Hg(Ⅱ)			—		
In(Ⅲ)			—		
Ir(Ⅳ)			—		
Mn(Ⅱ)			—		
Mo(Ⅵ)			—		
Nb(Ⅴ)			—		
Nd(Ⅲ)			—		
Ni(Ⅱ)			—		
Np(Ⅳ)			—		
Os(Ⅳ)	(−0.405)	−1.30	(−<1)	+43	波形好
	−1.2	0.23	—	−100	
	−1.48	2.03	1*	−58	波形好
Os(Ⅵ)	0.25mol·L^{-1}NaOH:				
	−0.61	1.56	—	−48	波形差
	−0.78	1.01	2*	−91	波形好
	−1.51	5.27	3*	−61	波形好
Os(Ⅷ)	0.3mol·L^{-1}NaOH:				
	>0	4.08	2	—	波形好
	−0.74	—	2	—	波形好
	−1.57	—	1	—	波形好

支持电解质 / 元素及其氧化态	36 1mol·L^{-1}NaOH				
	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他
Hg(Ⅱ)			—		
In(Ⅲ)	−1.09	—	[3]		
Ir(Ⅳ)			—		
Mn(Ⅱ)	−1.70	—	2		
Mo(Ⅵ)	六价五价钼，均无阳极，阴极波				
Nb(Ⅴ)			—		
Nd(Ⅲ)			—		
Ni(Ⅱ)			—		
Np(Ⅳ)			—		
Os(Ⅳ)	(−0.485)	−2.52	−1～−2	+46	波形好
	−1.33	0.53	—	−100	
	−1.520	1.87T	1*	−53	波形好
Os(Ⅵ)	−0.605	2.69	2	−78	波形好
	−1.54	2.16	1	−81	波形好
Os(Ⅷ)	明胶:				
	>0	3.2	2	—	波形好
	−0.63	—	2	—	波形好
	−1.54	—	1	—	波形好

续表

支持电解质 / 元素及其氧化态	33 N_2H_4-NH_3					34 N_2H_4-NaOH					35 0.1mol·$L^{-1}OH^-$					36 1mol·L −1NaOH				
	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他
Pb(Ⅱ)	0.42,有小前波					明胶:							—			−0.76,	3.40,	2,	−28,	波形好,明胶
	−0.512,	—,	2*,	−29,	波形差	−0.769,	—,	2,		不可逆,波形好										
						−1.58,	—,	2,	−76,	波形差										
Pd(Ⅱ)			—					—					—			2mol·L^{-1}NaOH:$E_{1/2}$=−1.41				
Re(Ⅶ)			—					—			0.3mol·L^{-1}NaOH:							—		
											−1.5,	—,	—,	—,	波形差					
Rh(Ⅲ)			—					—					—					—		
Ru(Ⅲ)			—					—					—					—		
Ru(Ⅳ)			—					—					—					—		
Sb(Ⅲ)	−0.742,	—,	3,	−45,	波形好	−1.21,	—,	3,	−70,	波形好	明胶:					1mol·L^{-1}KOH:				
	−1.6,	—,	?,	—,	波形差						(−0.37),	−2.93,	−2,	稍不可逆,	波形好	(−0.45),	—,	−2		
											−1.07,	5.9,	3,	不可逆,波形好		−1.15,	6.0,	3		
Sb(Ⅴ)	无阳极,阴极波					无阳极,阴极波					[无阳极,阴极波]					[无阳极,阴极波]				
Sc(Ⅲ)			—					—					—					—		
Se(-Ⅱ)			—					—					—			(−1.02),	−1.95,	−1—,	—,	反应产物 Se_2^{2-}
																(−0.94),	−1.83,	−1,	—,	—,反应产物 HgSe
Se(Ⅳ)			—					—					—			无阳极,阴极波				
Se(Ⅵ)			—					—			无阳极,阴极波					无阳极,阴极波				
Sm(Ⅲ)			—					—					—					—		
Sn(Ⅱ)	(−0.634),	—,	−2,	不可逆,波形好		(−0.851),	—,	−2,	+51,	波形好			—			明胶:				
	−0.773,	—,	2,	−29,	波形好	−1.219,	—,	2,	−70,	波形好						(−0.73),	−3.45,	−2,	—,	波形好
	−1.63,	—,	?,	—,	波形差,有沉淀	−1.57										−1.22,	3.45,	2,	—,	波形好
Sn(Ⅳ)	−1.13,	—,	2,	不可逆,波形差		无阳极,阴极波					无阳极,阴极波					无阳极,阴极波				
	−1.35,	—,	2,	不可逆,波形差																
Ta(Ⅴ)			—					—			无阳极,阴极波							—		
Te(-Ⅱ)			—					—					—			(−1.2),	−3.5,	−2,	—,	低浓度时,波形好(−0.4)

续表

支持电解质 / 元素及其氧化态	33 N_2H_4-NH_3	34 N_2H_4-NaOH	35 0.1mol・$L^{-1}OH^-$	36 1mol・L^{-1}NaOH
	$E_{1/2}$, I, n, $E_{3/4-1/4}$, 其他	$E_{1/2}$, I, n, $E_{3/4-1/4}$, 其他	$E_{1/2}$, I, n, $E_{3/4-1/4}$, 其他	$E_{1/2}$, I, n, $E_{3/4-1/4}$, 其他
Te(Ⅳ)	−0.714, —, [4], −57, 波形好 在−1.2V时有一个大的尖锐的极大	—	—	明胶: −1.1,有小前波, −1.19, 9.75, 4*
Te(Ⅵ)	化学反应生成Te(Ⅳ)	−1.21, —, —, −29, 波形好,明胶	—	−1.57, —,[8]
Ti(Ⅳ)	—	—	无阳极,阴极波	无阳极,阴极波
Tl(Ⅰ)	−0.487, —, 1, −55, 波形好	>0, —, 1, —, 波形差	−0.46, 2.7, 1, −56, 波形好	−0.48, —, 1, −56, 波形好
U(Ⅳ)	—	—	—	—
U(Ⅵ)	沉淀	−0.98, —, —, —, 波形好	—	—
V(Ⅱ)	—	(−0.70), —, −1, 不可逆,波形差 (0.62), —, [−2?], 不可逆,波形差	—	—
V(Ⅲ)	—	—	—	无阳极,阴极波 (放置后,在−0.4V出现双阳极波)
V(Ⅳ)	−1.21, —, 1, 不可逆,波形好 −1.49, —, 2*, —, 波形差 二个波小,放置有沉淀产生	无阳极,阴极波	—	(−0.432),−1.47,波高减小,−1, 稍不可逆,波形好
V(Ⅴ)	−1.146, —, ?, 不可逆,波形好	无阳极,阴极波	−1.7, —, [3], 不可逆,波形差	—
W(Ⅲ)	—	—	—	—
W(Ⅴ)	—	—	—	—
W(Ⅵ)	无阳极,阴极波	无阳极,阴极波	无阳极,阴极波	无阳极,阴极波
Yb(Ⅲ)	—	—	—	—
Zn(Ⅱ)	明胶: −1.330, —, 2, —, 波形好 −1.58, —, —, —, 波形差	−1.52, —, 2, 波形好, 极大	—	−1.53,3.14,2,−28,波形好,明胶
Zr(Ⅳ)	—	—	—	—

支持电解质 元素及其氧化态	37 10mol·L^{-1}NaOH					38 $H_2PO_2^-$-HCl					39 饱和丙二酸					40 丙二酸盐,pH5				
	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他
Ag(Ⅰ)	>0,	,	1,	,	有沉淀	>0,	,	[1]			—					>0,	—,	1		
Al(Ⅲ)	[无阳极、阴极波]					无阳极,阴极波					[无阳极,阴极波]					无阳极,阴极波				
As(Ⅲ)	(−0.335),	—,	−2,	+38,	波形好	—					−0.70,可能是双波,—,3,不可逆,波形差					−1.00,	—,	?,	—,	波形差
As(Ⅴ)	无阳极,阴极波					—					无阳极,阴极波					无阳极,阴极波				
Au(Ⅰ)	—					—					—					—				
Au(Ⅲ)	—					—					—					$AuCl_4^-$:无阳极,阴极波				
Bi(Ⅲ)	−0.67,	—,	3,	−25,	波形好,明胶	−0.11,	—,	[3],	—,	波形好	+0.010,	—,	3,	—,	波形好,有大的极大,明胶	−0.195,	3.72,	3,	−34,	波形好,明胶
Cd(Ⅱ)	−0.913,	—,	2,	−25,	波形差,有极大	−0.72,	—,	[2]			−0.519,	—,	2,	−27,	波形好	−0.648,	2.93,	2,	−28,	波形好,明胶
Ce(Ⅲ)	—					—					无阳极,阴极波					—				
Ce(Ⅳ)	无阳极,阴极波:沉淀					—					化学反应生成Ce(Ⅲ)					>0,	—,	1,	—,	波形好
Co(Ⅱ)	−1.58,	—.	2,	−51,	波形好	无阳极,阴极波					无阳极,阴极波					无阳极,阴极波				
Co(Ⅲ)	$Co(NH_3)_6^{3+}$:					—					—					—				
	−0.35,	—,	1																	
	−1.54,	—,	2																	
Cr(Ⅱ)	—					—					—					—				
Cr(Ⅲ)	−1.08,	—,	1,	—,	波形差	—					−0.85,	很小,	(1),	—,	波形差	−1.0,	小,	1,		波形差,用明胶消除
Cr(Ⅵ)	−0.837,	—,	3,	−50,	波形好	—					>0,	—,	3,	—,	波形好,在−0.14V有极大	>0,	—,	3,	—,	波形好,有极大
Cu(Ⅰ)	—					−0.20,	—,	1,	—,	波形好	—					—				
Cu(Ⅱ)	−0.55,	—,	2,	−38,	波形好,明胶	化学反应生成Cu(Ⅰ)					+0.081,	—,	2,	−45,	波形好	−0.170,	,	2,	−29,	波形好,明胶
Eu(Ⅲ)	—										—					—				
Fe(Ⅱ)	(−1.05),	,	−1,	+58,	波形好	无阳极,阴极波					无阳极,阴极波					(−0.250),	—,	−1,	+58,	波形好
	−1.67,	—,	2,		不可逆,波形差															
Fe(Ⅲ)	−1.055,	—,	1,	−58,	波形好,有沉淀	产生化学反应,生成Fe(Ⅱ)为Cu(Ⅱ)所催化					+0.202,	—,	1,	−59,	波形好,明胶	−0.255,	—,	1,	−58,	波形好,明胶

续表

支持电解质 / 元素及其氧化态	37 10mol·L^{-1}NaOH					38 $H_2PO_2^-$-HCl					39 饱和丙二酸					40 丙二酸盐,pH5				
	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他
Ga(Ⅲ)			—			无阳极，阴极波							—					—		
Gd(Ⅲ)			—					—					—					—		
Ge(Ⅱ)			—					—					—					—		
Ge(Ⅳ)			—					—					—					—		
H(Ⅰ)			—					—					—					—		
Hg(Ⅰ)			—					—					—					—		
Hg(Ⅱ)			—					—					—					—		
In(Ⅲ)	−1.38,	—,	?,		不可逆，波形差	−0.65,	—,	[3]			−0.504,	—,	3,	−26,	波形差	−0.19,	—,	?		
											−0.61,—,3,−56,铟的两种形式存在慢的平衡					−0.72,—,?,两个波均不好用明胶几乎能消除				
Ir(Ⅳ)			—					—					—			无阳极、阴极波				
Mn(Ⅱ)	(−0.477),—,−1,不可逆,波形好,有沉淀					无阳极，阴极波					无阳极、阴极波					无阳极、阴极波				
Mo(Ⅵ)	无阳极，阴极波							—			+0.073,	—,	1,		不可逆，波形好	−0.67,	—,	2,	−126,	波形差
											−0.228,	—,	2,	−50,	波形好	−1.21,	—,	1,		不可逆，波形差
Nb(Ⅴ)			—					—					—					—		
Nd(Ⅲ)			—					—					—					—		
Ni(Ⅱ)	无阳极，阴极波					−0.67(出现一个波)					−0.97,	—,	2,		不可逆，波形差	−1.13,	—,	—,	—,	波形差
																−1.28,	—,	—,	—,	波形差
																−1.50,	—,	—,	—,	波形差
Np(Ⅳ)			—					—					—					—		
Os(Ⅳ)	9.4mol·L^{-1}NaOH:							—					—					—		
	(−0.58),	−0.33,	−1,	不可逆,	波形差															
	(−0.5),	−0.80T,	(−1*),		不可逆，波形好															
	−1.059,	0.81,	1,	−88,																
	−1.476,	0.79T,	1*,	−41,	波形好															

元素及其氧化态 \ 支持电解质	37 10mol·L⁻¹NaOH					38 $H_2PO_2^-$-HCl					39 饱和丙二酸					40 丙二酸盐,pH5				
	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他
Os(Ⅵ)	9.4mol·L⁻¹NaOH:							—					—					—		
	-0.601,	1.06,	2,	-27,	波形好															
	-1.513,	0.49,	1,	-45,	波形好															
Os(Ⅷ)	>0,	1.32,	2,	—,	波形好			—					—					—		
	-0.61,	—,	2,	—,	波形好															
	-1.51,	—,	1,	—,	波形好															
Pb(Ⅱ)	-0.825,	—,	2,	-28,	波形好,明胶	-0.48,	—,	[2],	—,	波形好	无阳极、阴极波;沉淀					-0.481,	3.29,	2,	-28,	波形好,明胶
											半饱和丙二酸:									
											-0.375,	—,	2,	-29,	波形好					
Pd(Ⅱ)			—					—					—					—		
Pr(Ⅲ)			—					—					—					—		
Pt(Ⅱ)			—					—					—					—		
Pt(Ⅳ)			—					—					—			无阳极,阴极波				
Sb(Ⅲ)	(-0.573),	—,	-2,	+41,	波形好	-0.16,	—,	[3]			-0.118,	—,	3,	-25,	波形好	-0.48,	—,	3,	-41,	波形好
	-1.246,	—,	3,	-57,	波形好															
Sb(Ⅴ)	无阳极,阴极							—			无阳极,阴极波					无阳极,阴极波				
Se(-Ⅱ)			—					—					—					—		
Se(Ⅳ)			—					—					—			pH=5.5±0.3				
																-0.74,	5.06,	(4),		不可逆,波形好
Se(Ⅵ)			—					—					—			pH=5.5±0.3				
																-0.74,	—,	—,		不可逆,波形好
Sm(Ⅲ)			—					—					—					—		
Sn(Ⅱ)	(-1.14),	—,	-2,	+22,	波形好,有大的极大	-0.5,	—,	[2],	不可逆		(+0.015),	—,	-2,	+36,	波形好	(-0.293),	—,	-2,	+55,	波形好
	-1.20,	—,	2,	-20,	波形好,有大的极大						-0.397,	—,	2,	-29,	波形好	-0.605,	—,	2,	-27,	波形好
Sn(Ⅳ)	无阳极,阴极波					-0.3,	—,	—,	不可逆		无阳极,阴极波					无阳极,阴极波				

续表

支持电解质 / 元素及其氧化态	37 10mol · L^{-1}NaOH					38 $H_2PO_2^-$-HCl					39 饱和丙二酸					40 丙二酸盐,pH5				
	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他
Ta(Ⅴ)			—					—					—					—		
Te(-Ⅱ)			—					—					—					—		
Te(Ⅳ)			—					—					—					—		
Te(Ⅵ)	无阳极,阴极波							—			在−0.95V 波形上升					−1.17	—	—		不可逆,波形差
Th(Ⅳ)			—			无阳极,阴极波							—					—		
Ti(Ⅲ)			—					—					—					—		
Ti(Ⅳ)			—			>0	—	[1]					—					—		
Tl(Ⅰ)	−0.458	—	1	−57	波形好,明胶	−0.52	—	[1]			−0.440	—	1	−58	波形好	−0.474	2.46	1	−60	波形好
Tl(Ⅲ)			—					—					—					—		
U(Ⅲ)			—					—					—					—		
U(Ⅳ)			—					—					—					—		
U(Ⅵ)	−0.95	—	(1)	—	波形好,有沉淀			—			−0.12	—	2	−57	波形好	−0.437	—	2	−51	波形好
											−1.1	—	—		不可逆,波形差,有时呈显一个波	−1.19	—	(1)	—	波形差
V(Ⅱ)			—					—			(−0.53)	—	−1	—	波形好	(−1.144)	—	−1	—	波形好
																(−0.067)	—	−1	+92	波形好
V(Ⅲ)			—					—					—			−1.167	—	1	−67	波形好
V(Ⅳ)	(−0.558)	—	−1	—	波形好	无阳极,阴极波					−0.64,有前波					−1.34	—	2	—	波形差
											−1.08		2*	—	波形差					
V(Ⅴ)	无阳极,阴极波							—			>0	—	1	—	波形好	>0	—	1	—	波形好
											−0.67	—	(2)			−1.33	—	2	—	波形差
W(Ⅵ)	无阳极,阴极波							—			在−0.8V 波形上升					−1.38	—	?	—	波形差 有大的极大
Yb(Ⅲ)			—					—					—					—		
Zn(Ⅱ)	−1.61	—	2	—	波形好	无阳极,阴极波					−0.9	—	2	—	波形差	−1.15	—	2	−28	波形好
Zr(Ⅳ)			—					—					—					—		

续表

支持电解质 / 元素及其氧化态	41 丙二酸盐-NH_3					42 丙二酸盐-CO_3^{2-}					43 丙二酸盐-NaOH					44 草酸盐,pH4				
	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他
Ag(Ⅰ)	>0,	,	1,	,	波形好,明胶	—					—					—				
Al(Ⅲ)	—					—					—					—				
As(Ⅲ)	−1.633,	—,	6,	−82,	波形差,明胶	(−0.02),	—,	−2,	+51,	波形差	(−0.273),	—,	−2,	+32,	波形好	−0.79,	—,	[6]		
As(Ⅴ)	无阳极,阴极波					无阳极,阴极波					−1.1,	小,	—,	—,	波形差	—				
Au(Ⅰ)	—					—					—					—				
Au(Ⅲ)	—					—					—					—				
Bi(Ⅲ)	沉淀					−0.52,	—,	3,	−76,	波形好①	−0.69,	—,	3,	−39,	波形好②	沉淀				
Cd(Ⅱ)	−0.676,	—,	2,	−28,	波形好	−0.692,	—,	2,	−29,	波形好①	−0.94,放置后要降低② −1.55,放置后要升高,—,波形差,有沉淀					−0.63,	—,	[2]		
Ce(Ⅲ)	—					—					无阳极,阴极波:沉淀					—				
Ce(Ⅳ)	无阳极,阴极波:沉淀					−0.058,	—,	1,	−57,	波形好	化学反应生成 Ce(Ⅲ)					—				
Co(Ⅱ)	−1.217,	—,	2,	−49,	波形好	−1.59,	—,	2,	−135,	波形好	−1.52,	小,	2,	不可逆,波形差		—				
Co(Ⅲ)	—					—					—					1mol·L^{-1}草酸钾,0.2mol·L^{-1}HAc, 0.2mol·$L^{-1}$$NH_4Ac$,明胶: >0, 1.38, 1, —, 波形好				
Cr(Ⅱ)	—					—					—					在任何 pH 的草酸溶液+明胶: 无阳极波				
Cr(Ⅲ)	无阳极,阴极波:沉淀					无阳极,阴极波					−0.92,	小,	1,	−62,	波形好	0.1mol·L^{-1}草酸钾,pH5.1,明胶 −0.90,驻波高度减小,—,1 −1.15,驻波高度增加,1				
Cr(Ⅵ)	明胶: −0.189, −1.701,	 —, ,	 3, 3,	 −68, −61,	 波形差 波形差	−0.40,	—,	3,	不可逆,波形好,明胶		−0.77,	—,	3,	−88,	波形好,明胶	—				
Cu(Ⅰ)	—										—									

续表

元素及其氧化态	41 丙二酸盐-NH_3 $E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他
Cu(Ⅱ)	明胶；				
	−0.096，	—，	1，	−46，	波形差
	−0.307，	—，	1，	−60，	波形好
Eu(Ⅲ)			—		
Fe(Ⅱ)	(−0.282)，	—，	−1，	+51，	波形好
	−1.434，	—，	2，	−32，	波形好
Fe(Ⅲ)	无阳极，阴极波：沉淀				
Gd(Ⅲ)			—		
Ge(Ⅱ)			—		
Ge(Ⅳ)			—		
H(Ⅰ)			—		
Hg(Ⅰ)			—		
Hg(Ⅱ)			—		
In(Ⅲ)	无阳极，阴极波：沉淀				
Ir(Ⅳ)			—		
Mn(Ⅱ)	−1.535，	—，	2，	−35，	波形好
Mo(Ⅵ)	−1.667，	—，	？，	−52，	波形好
	有极大，加明胶除去，波高增加				
Nb(Ⅴ)			—		

元素及其氧化态	42 丙二酸盐-CO_3^{2-} $E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他
Cu(Ⅱ)	−0.22，	—，	2，	−26，	波形好①
Eu(Ⅲ)			—		
Fe(Ⅱ)	(−0.512)，	—，	−1，	+58，	波形好
	−1.62，	—，	2，	−114，	波形好
Fe(Ⅲ)	−0.518，	—，	1，	−59，	波形好
	−1.65，	—，	2，	不可逆，	波形差
Gd(Ⅲ)			—		
Ge(Ⅱ)			—		
Ge(Ⅳ)			—		
H(Ⅰ)			—		
Hg(Ⅰ)			—		
Hg(Ⅱ)			—		
In(Ⅲ)	−1.32，	—，	3，	−128，	波形好
Ir(Ⅳ)			—		
Mn(Ⅱ)	无阳极，阴极波				
Mo(Ⅵ)	无阳极，阴极波				
Nb(Ⅴ)			—		

元素及其氧化态	43 丙二酸盐-NaOH $E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他
Cu(Ⅱ)	−0.36，	—，	2，	−24，	波形差
	−0.45，	—，	2*，	−31，	波形好②
Eu(Ⅲ)			—		
Fe(Ⅱ)	(−0.96)，	—，	−1，	波形好	
	−1.56，小，2，波形好，有沉淀				
Fe(Ⅲ)	明胶；				
	−0.89，	—，	1，	—，	波形好
	−1.61，	—，	2，	—，	波形差
Gd(Ⅲ)			—		
Ge(Ⅱ)			—		
Ge(Ⅳ)			—		
H(Ⅰ)			—		
Hg(Ⅰ)			—		
Hg(Ⅱ)			—		
In(Ⅲ)	−1.12，	—，	3，	−40，	波形好
Ir(Ⅳ)			—		
Mn(Ⅱ)	(−0.43)，	小，	−1，	—，	波形差
	−1.72，—，2，—，波形差，有沉淀				
Mo(Ⅵ)	−0.90，	小，	？，	不可逆	
Nb(Ⅴ)			—		

元素及其氧化态	44 草酸盐，pH4 $E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他
Cu(Ⅱ)	−0.15，	—，	2，	−28，	波形好
Eu(Ⅲ)			—		
Fe(Ⅱ)	(−0.23)，	−1.37，	−1		
Fe(Ⅲ)	−0.23，	1.50，	1，	−56，	波形好
Gd(Ⅲ)			—		
Ge(Ⅱ)			—		
Ge(Ⅳ)	无阳极，阴极波				
H(Ⅰ)			—		
Hg(Ⅰ)			—		
Hg(Ⅱ)			—		
In(Ⅲ)			—		
Ir(Ⅳ)			—		
Mn(Ⅱ)	Mn(Ⅱ)在1mol·L^{-1}草酸钾，0.4mol·L^{-1} HAc，0.2mol·$L^{-1}$$NH_4Ac$中；>0，1.40，波高减小，1，—，波形好				
Mo(Ⅵ)			—		
Nb(Ⅴ)	0.1mol·L^{-1}草酸钾，pH=1～5.5：−1.53				

续表

支持电解质 / 元素及其氧化态	41 丙二酸盐-NH_3					42 丙二酸盐-CO_3^{2-}					43 丙二酸盐-NaOH					44 草酸盐,pH4				
	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他
Nd(Ⅲ)			—					—					—					—		
Ni(Ⅱ)	−0.982	—	2	−75	波形好,明胶	−1.14	—	[2]	—	波形差			无阳极,阴极波					—		
						−1.36	—	[2*]		波形差										
Np(Ⅳ)			—					—					—					—		
Os(Ⅳ)			—					—					—					—		
Os(Ⅵ)			—					—					—					—		
Os(Ⅷ)			—					—					—					—		
Pb(Ⅱ)	−0.457	—	2	−30	波形好,有沉淀	−0.616	—	2	−28	波形好,有沉淀①	−0.757	—	2	−29	波形好,明胶	−0.50	—	[2]		
Pd(Ⅱ)			—					—					—					—		
Pr(Ⅲ)			—					—					—					—		
Pt(Ⅱ)			—					—					—					—		
Pt(Ⅳ)			—					—					—					—		
Re(-Ⅰ)			—					—					—					—		
Re(Ⅲ)			—					—					—					—		
Re(Ⅳ)			—					—					—					—		
Re(Ⅶ)			—					—					—					—		
Rh(Ⅲ)			—					—					—					—		
Ru(Ⅲ)			—					—					—					—		
Ru(Ⅳ)			—					—					—					—		
Sb(Ⅲ)	−0.670	—	3	−111	波形好	(−0.12)	—	−2	+134	波形好	(−0.47)	—	−2	+58	波形好	−0.51				
	明胶,在−0.68V有小极大					−0.864	—	3	−16	波形好	−1.14	—	3	−63	波形差					
											−1.41	—	—	不可逆						
Sb(Ⅴ)			无阳极,阴极波			−0.14							无阳极,阴极波					—		

续表

支持电解质 元素及其氧化态	41 丙二酸盐-NH_3					42 丙二酸盐-CO_3^{2-}					43 丙二酸盐-NaOH					44 草酸盐,pH4				
	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他
Sb(Ⅴ)						−0.46 −0.8 −1.26,四个波都很小,均不可逆,波形好														
Sc(Ⅲ)	—					—					—					—				
Se(-Ⅱ)	—					—					—					—				
Se(Ⅳ)	—					—					—					—				
Se(Ⅵ)	—					—					—					—				
Sm(Ⅲ)	—					—					—					—				
Sn(Ⅱ)	−0.648,	—,	2,	−39,	波形好	(−0.638),	—,	−2,	+77,	波形好	明胶:					[约 $E_{1/2}=-0.7$]				
	−1.230,	—,	2*,	−113,	波形好	−0.817,	—,	2,	−32,	波形好①	(−0.934),	,	−2,	+57,	波形好					
											−1.15,	—,	2,	−45,	波形好②					
Sn(Ⅳ)	无阳极、阴极波					−1.25,	—,	4,	不可逆,	波形差	无阳极、阴极波					—				
Ta(Ⅴ)	—					—					—					0.5mol·L^{-1}草酸钾,pH=0.5~3:				
																−1.40,	—,	1		
Te(-Ⅱ)	—					—					—					—				
Te(Ⅳ)	—					—					—					—				
Te(Ⅵ)	−1.291,—,8,−107,波形好,明胶					−1.38,	—,	?,	不可逆,	波形差	−1.52,	—,	—,	−130,	波形差	—				
Th(Ⅳ)	—					—					—					—				
Ti(Ⅲ)	—					—										0.2mol·L^{-1}草酸,pH1:				
																(−0.30),	−1.60,	−1,	+56	
Ti(Ⅳ)	—					—					—					−0.37,	—,	[1],	—,	波形好
																0.2mol·L^{-1}草酸,pH0.5:				
																−0.28,	1.75,	1,	−56	
Tl(Ⅰ)	−0.464,	,	1,	−52,	波形好	−0.483,	,	1,	−59,	波形好①	−0.477,	,	1,	−56,	波形好②	−0.46,	—,	[1]		
Tl(Ⅲ)	—					—					—					—				

续表

支持电解质 / 元素及其氧化态	41 丙二酸盐-NH_3					42 丙二酸盐-CO_3^{2-}					43 丙二酸盐-NaOH					44 草酸盐,pH4				
	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他
U(Ⅲ)			—					—					—					—		
U(Ⅳ)			—					—					—					—		
U(Ⅵ)	−0.509	—	(1)	−66	波形好,有沉淀	−0.90	—	1	—	波形差①	明胶:					0.5mol·L^{-1}草酸:				
											−0.906	—	(1)	−59	波形好	−0.13	3.2	2	—	波形好
											−1.60	—	(2)	—	波形差②					
V(Ⅱ)			—			(−1.216)	—	−1	+54	波形好	(−0.719)	—	−1	不可逆	波形差	1mol·L^{-1}草酸钾,pH4.5:				
						(−0.357)	—	−2	不可逆	波形好	(−0.497)	—	−2	不可逆	波形差	(−1.136)	波高减小	−1	+56	波形好
																(±0.0)	—	—	—	波形差
V(Ⅲ)			—			(−0.358)	—	−2	+71	波形好	(−0.4)	—	−2	不可逆	波形差	1mol·L^{-1}草酸钾,pH=4.5~6.5:				
						−1.7	—	1	不可逆	波形差	−1.47	—	1	不可逆	波形好,有沉淀	(−0.1)	—	—	—	波形差
																−1.36	1.95	1	−57	波形差
V(Ⅳ)	(−0.460),有小前波,					(−0.380)	—	−1	—	波形好	(−0.44)	—	−1	—	波形好			—		
	(−0.249)	—	−1*	+36	波形差	−1.17,有前波					−1.68	—	2	不可逆	波形差					
	−1.324	—	2	−82	波形差	−1.59	—	2*	不可逆	波形差										
V(Ⅴ)	−0.39,有小前波,					−1.18	—	1	不可逆	波形差	−1.67	—	3	不可逆	波形差	1mol·L^{-1}草酸钾,pH4.6:				
	−1.03	—	1*	−116	波形差	−1.59	—	2	不可逆	波形好						>0	1.86	1	—	波形好
	−1.29	—	2	−98	波形差											−1.33	3.74	2	不可逆	波形好
W(Ⅲ)			—					—					—					—		
W(Ⅴ)			—					—					—					—		
W(Ⅵ)	−1.59,—,催化,?,−83,波形差,在−1.69V处有极大,明胶存在降低波高					无阳极,阴极波					−0.90	小	—	—	波形好,明胶			—		
Yb(Ⅲ)	−1.72	—	1	−89	波形差			—					—					—		
Zn(Ⅱ)	−1.138	—	2	−48	波形差	−1.28	—	2	—	波形好	−1.482	—	2	—	波形好			—		
Zr(Ⅳ)			—					-					—					—		

续表

支持电解质 / 元素及其氧化态	45 草酸盐,pH7					46 草酸盐-NH_3				
	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他
Ag(Ⅰ)			—			>0	—	1	—	波形好,明胶
Al(Ⅲ)			—					—		
As(Ⅲ)	[约−0.8]					−1.7	—	6	—	波形差,有极大
As(Ⅴ)			—			无阳极,阴极波				
Au(Ⅰ)			—					—		
Au(Ⅲ)			—					—		
Bi(Ⅲ)	沉淀					−0.36	—	[3]	—	有沉淀
Cd(Ⅱ)	−0.68	—	[2]			−0.705	—	2	−57	波形好
Ce(Ⅲ)			—					—		
Ce(Ⅳ)			—			无阳极,阴极波;沉淀				
Co(Ⅱ)			—			−1.314	—	2	−81	波形好
Co(Ⅲ)			—					—		
Cr(Ⅱ)								—		
Cr(Ⅲ)			—			−1.64	—	3	—	波形差,有沉淀
Cr(Ⅵ)			—			−0.237 −1.7	— —	3 3	−55 —	波形好,有小的极大 波形差
Cu(Ⅰ)			—					—		
Cu(Ⅱ)	−0.23 $1\,mol\cdot L^{-1}$草酸钾,pH=5~10: −0.272	— —	2 2	−28 −28	波形好 波形好	明胶: −0.172 −0.407	 — —	 1 1	 −50 −95	 波形好 波形好
Eu(Ⅲ)			—					—		
Fe(Ⅱ)	(−0.33) $0.5\,mol\cdot L^{-1}$草酸钾,pH7.7:	—	[−1]			明胶: (−0.286)	 —	 −1	 +59	 波形好

支持电解质 / 元素及其氧化态	47 草酸盐,pH11					48 高氯酸盐				
	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他
Ag(Ⅰ)			—			>0	—	1	—	波形好,明胶
Al(Ⅲ)			—					—		
As(Ⅲ)	[约 $E_{1/2}$=−1.0]					$1\,mol\cdot L^{-1}\,HNO_3$,明胶: −0.7 −1.0,8.8T				
As(Ⅴ)			—			$6\,mol\cdot L^{-1}\,HClO_4$:无阳极,阴极波				
Au(Ⅰ)			—					—		
Au(Ⅲ)			—					—		
Bi(Ⅲ)			—			$0.7\,mol\cdot L^{-1}\,HClO_4$: +0.022	 —	 3		
Cd(Ⅱ)	−0.7T	—	2	—	波形好,有沉淀			—		
Ce(Ⅲ)			—					—		
Ce(Ⅳ)			—			$0.1\,mol\cdot L^{-1}\,HClO_4$: >0	 —	 1		
Co(Ⅱ)			—					—		
Co(Ⅲ)			—					—		
Cr(Ⅱ)			—					—		
Cr(Ⅲ)			—			$0.5\,mol\cdot L^{-1}\,NaClO_4$,明胶: — —	 1.46 >2.92	 1 2		 加上 H^+ 的还原
Cr(Ⅵ)			—					—		
Cu(Ⅰ)			—					—		
Cu(Ⅱ)	−0.24	—	2	−28	波形好,有沉淀	$0.1\,mol\cdot L^{-1}\,HClO_4$ 或 $NaClO_4$: +0.01	 —	 2		 波形好
Eu(Ⅲ)			—					—		
Fe(Ⅱ)	(−0.54)	—	−1	不可逆	波形好	$1\,mol\cdot L^{-1}\,NH_4ClO_4$: −1.46	 —	 2	 不可逆	 波形好

支持电解质 / 元素及其氧化态	45 草酸盐，pH7					46 草酸盐-NH_3					47 草酸盐，pH11					48 高氯酸盐				
	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他
Fe(Ⅱ)	(−0.255)，−1.58，	−1，		+56，	波形好	−1.560，	—，	2，	−68，	波形好										
Fe(Ⅲ)	0.5mol·L^{-1}草酸钾，pH>8：沉淀					无阳极，阴极波：沉淀							—			稀的 $HClO_4$： >0，—，1				
Ga(Ⅲ)			—					—					—					—		
Hg(Ⅰ)			—					—					—			1mol·$L^{-1}HClO_4$ 或 $NaClO_4$： >0，—，1 0.1mol·$L^{-1}HNO_3$： >0，3.68，1				
Hg(Ⅱ)			—					—					—			稀 $HClO_4$ 或 $NaClO_4$： >0，—，2 0.1mol·$L^{-1}HNO_3$： >0，3.48，2				
In(Ⅲ)			—			−0.906，	小，	—，	−117				—			0.1mol·$L^{-1}HClO_4$： −0.573，—，3，−20，波形好				
Ir(Ⅳ)			—					—					—					—		
Mn(Ⅱ)	近于饱和的$(NH_4)_2C_2O_4$中：无阳极，阴极波					−1.599，	—，	2，	−37，	波形好			—					—		
Mo(Ⅵ)			—			−1.66，	—，	—，	−53，	波形差			—			2.3mol·$L^{-1}HClO_4$，明胶： −0.24				
Nb(Ⅴ)			—					—					—			无阳极，阴极波 在0.9mol·$L^{-1}HNO_3$中：$E_{1/2}=-0.76$， 可能是 NO_3^- 催化还原				
Nd(Ⅲ)			—					—					—					—		
Ni(Ⅱ)	近于饱和的$(NH_4)_2C_2O_4$中：无阳极阴极波					−1.073，	—，	2，	−97，	波形好			—			0.1mol·$L^{-1}NaClO_4$： −1.013，3.3，2，−69，波形好，明胶				

续表

元素及其氧化态 \ 支持电解质	45 草酸盐,pH7					46 草酸盐-NH_3					47 草酸盐,pH11					48 高氯酸盐				
	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他
Ni(Ⅱ)																1mol·$L^{-1}NaClO_4$: −1.010,1.5,—,−62, 波形好,明胶 8mol·$L^{-1}NaClO_4$: −0.877,1.2,—,−73,波形好,明胶 0.1mol·$L^{-1}KNO_3$,明胶: −1.047,2.61, 2, −68, 波形好				
Np(Ⅳ)	—					—					—					1mol·$L^{-1}HClO_4$: −0.102,1.43,1,稍不可逆,波形好 5mol·$L^{-1}HClO_4$: −0.05, —, 1, 稍不可逆				
Os(Ⅳ)	—										—					—				
Os(Ⅷ)	—					—					—					1mol·$L^{-1}HClO_4$:>0,10.0,5,—, 波形好,反应产物为Os_2O_3 −0.45(是吸附波)				
Pb(Ⅱ)	1mol·L^{-1}草酸钾,pH=7～10.5: −0.581	—	2	−28	波形好	−0.532	—	2	−25	波形好	−0.58	—	2	−27	波形好	1mol·$L^{-1}HClO_4$或$NaClO_4$,明胶: −0.38	—	2	−28	波形好
Pt(Ⅳ)	—					—					—					—				
Re(-Ⅰ)	—					—					—					1.2mol·$L^{-1}HClO_4$: (−0.54),—, −3? (−0.42),—, −1? (−0.26),—, −2? (+0.03),—, −2?				
Re(Ⅲ)	—					—					—					2mol·$L^{-1}HClO_4$: −0.28, —, 1, 不可逆 −0.46, —, 2, 不可逆				

续表

支持电解质 / 元素及其氧化态	45 草酸盐，pH7				
	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他
Re(Ⅳ)					
Re(Ⅶ)	—				
Rh(Ⅲ)	1mol·L⁻¹草酸钾：无阳极，阴极波				
Ru(Ⅲ)	—				
Ru(Ⅳ)	—				
Sb(Ⅲ)	−1.16	—	—		不可逆，波形差
Sb(Ⅴ)	—				
Sc(Ⅲ)	—				
Se(-Ⅱ)	—				
Se(Ⅳ)	—				
Se(Ⅵ)	—				
Sm(Ⅲ)	—				
Sn(Ⅱ)	—				
Sn(Ⅳ)	—				

支持电解质 / 元素及其氧化态	46 草酸盐-NH_3				
	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他
Re(Ⅳ)					
Re(Ⅶ)	—				
Rh(Ⅲ)	—				
Ru(Ⅲ)	—				
Ru(Ⅳ)	—				
Sb(Ⅲ)	明胶： (−0.2) −0.800 −0.926 $i_3=0.5i_2$ −1.8	 — — — —	 −2 — [3*] 3	 −30 −61 —	 (有时显示出一个波) 波形好 波形好 波形差
Sb(Ⅴ)	无阳极，阴极波				
Sc(Ⅲ)	—				
Se(-Ⅱ)	—				
Se(Ⅳ)	—				
Se(Ⅵ)	—				
Sm(Ⅲ)	—				
Sn(Ⅱ)	−1.12 −1.465 $i_1=0.25\sum i$	小 —	2 2*	−47 −65	 波形好
Sn(Ⅳ)	−1.510 $i_1=0.25\sum i$	—	(4)	−51	波形差

支持电解质 / 元素及其氧化态	47 草酸盐，pH11				
	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他
Re(Ⅳ)					
Re(Ⅶ)	—				
Rh(Ⅲ)	—				
Ru(Ⅲ)	—				
Ru(Ⅳ)	—				
Sb(Ⅲ)	−1.10	—	[3]		不可逆，波形好
Sb(Ⅴ)	—				
Sc(Ⅲ)	—				
Se(-Ⅱ)	—				
Se(Ⅳ)	—				
Se(Ⅵ)	—				
Sm(Ⅲ)	—				
Sn(Ⅱ)	—				
Sn(Ⅳ)	—				

支持电解质 / 元素及其氧化态	48 高氯酸盐				
	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他
Re(Ⅳ)					
Re(Ⅶ)	4mol·L⁻¹$HClO_4$： −0.38	 6.7			 H^+催化还原波
Rh(Ⅲ)	$Rh(NH_3)_5Cl^{2+}$在1mol·L⁻¹KNO_3 0.01%明胶中： −0.962	 —	 2	 [?]	 [−28]
Ru(Ⅲ)	—				
Ru(Ⅳ)	1mol·L⁻¹$HClO_4$： >0 +0.20 −0.34	 0.91 0.62 1.46	 — 1* 1	 −56?	
Sb(Ⅲ)	—				
Sb(Ⅴ)	6mol·L⁻¹$HClO_4$：无阳极，阴极波				
Sc(Ⅲ)	—				
Se(-Ⅱ)	—				
Se(Ⅳ)	—				
Se(Ⅵ)	—				
Sm(Ⅲ)	—				
Sn(Ⅱ)	1mol·L⁻¹$HClO_4$： (+0.136) −0.43	 — —	 −2 2	 −28	 不可逆
Sn(Ⅳ)	无阳极，阴极波				

续表

支持电解质 / 元素及其氧化态	45 草酸盐,pH7					46 草酸盐-NH_3					47 草酸盐,pH11					48 高氯酸盐				
	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他
Sn(Ⅳ)						−1.75,	大,	?,	−76,	波形差										
Ta(Ⅴ)			—					—					—					—		
Te(-Ⅱ)			—					—					—					—		
Te(Ⅳ)			—			−0.755,	—,	4,	−62,	波形好			—					—		
						在−1.2V处有极大,加明胶														
Te(Ⅵ)			—			−1.408,	—,	8,	−91,	波形好,明胶			—					—		
						饱和草酸铵加NH_3,pH8.0:														
						−1.23,	16.3,	[8]												
Th(Ⅳ)			—					—					—					—		
Ti(Ⅲ)			—			无阳极,阴极波;沉淀							—					—		
Ti(Ⅳ)			—					—					—					—		
Tl(Ⅰ)	−0.47,	—,	[1]			−0.473,	—,	1,	−59,	波形好	−0.47,	—,	[1],	—,	波形好	0.1mol·$L^{-1}HClO_4$或$NaClO_4$:				
																−0.46,	2.70,	1,	−56,	波形好
																1mol·$L^{-1}HClO_4$或$NaClO_4$:				
																−0.48,	—,	1,	−58,	波形好
Tl(Ⅲ)			—					—					—			1mol·$L^{-1}HClO_4$:				
			—													>0,	—,	2		
																−0.48,	—,	1,	−56	
U(Ⅲ)			—					—					—			1mol·$L^{-1}HClO_4$:				
																(−0.87),	−1.5,	−1,	+56	
U(Ⅳ)			—					—					—			0.1mol·$L^{-1}HClO_4$:				
																−0.86,	1.57,	1,	−56	
U(Ⅵ)			—			−0.498,	—,	1,	−63,	波形好			—			0.5mol·$L^{-1}NaClO_4$,0.01mol·L^{-1} $HClO_4$:				

续表

支持电解质 元素及其氧化态	45 草酸盐，pH7	46 草酸盐-NH_3	47 草酸盐，pH11	48 高氯酸盐
	$E_{1/2}$，I，n，$E_{3/4-1/4}$，其他	$E_{1/2}$，I，n，$E_{3/4-1/4}$，其他	$E_{1/2}$，I，n，$E_{3/4-1/4}$，其他	$E_{1/2}$，I，n，$E_{3/4-1/4}$，其他
U(Ⅵ)	—	到−1.0V后，波形就不好		−0.18，1.57，1，−56，波形好
V(Ⅱ)	— 1mol·L^{-1}草酸钾，pH6.5： (−1.091)，−1.43，−1，+58，波形好	—	—	— 1mol·L^{-1}草酸钾，pH6.5：
V(Ⅲ)	—	—	—	1mol·$L^{-1}HClO_4$或0.5mol·$L^{-1}H_2SO_4$： −0.508，1.41，1，−56，波形好
V(Ⅳ)	1mol·L^{-1}草酸钾，pH6： −1.30，4.32，2，不可逆，波形好 −1.77，—，—，不可逆，波形好 这是$HC_2O_4^-$的还原	(−0.272)，—，−1，+89，波形好， −0.99，有小前波， −1.318，—，2*，−74，波形好	—	—
V(Ⅴ)	1mol·L^{-1}草酸钾，pH7.6： −0.05，—，1，不可逆，波形好，在−0.7V处有极小 −1.32，—，2，不可逆，波形差	—	—	—
W(Ⅲ)	—	—	—	—
W(Ⅴ)	—	—	—	—
W(Ⅵ)	—	−1.63，—，催化?，−54，波形差，有大的极大	—	—
Yb(Ⅲ)	—	无阳极，阴极波	—	—
Zn(Ⅱ)	近于饱和$(NH_4)_2C_2O_4$： −1.3，—，2，—，波形好	−1.229，—，2，−25，波形好，有极大 加明胶： −1.243，—，2，−45，波形好	—	1mol·$L^{-1}NaClO_4$： −1.00，—，2
Zr(Ⅳ)	—	—	—	—

续表

支持电解质 / 元素及其氧化态	49 H_3PO_4	50 邻苯二甲酸盐	51 吡啶-盐酸吡啶	52 吡啶-NaOH
	$E_{1/2}$, I, n, $E_{3/4-1/4}$, 其他	$E_{1/2}$, I, n, $E_{3/4-1/4}$, 其他	$E_{1/2}$, I, n, $E_{3/4-1/4}$, 其他	$E_{1/2}$, I, n, $E_{3/4-1/4}$, 其他
Ag(Ⅰ)	—	—	>0, —, 1, —, 波形差	>0, , 1, —, 波形差,沉淀
Al(Ⅲ)	无阳极,阴极波	—	—	—
As(Ⅲ)	−0.46, —, 3, —, 波形好 −0.71,—,3,—,波形差,有大的双极大	—	−0.90, —, —, −64, 波形差 −1.05, —, —, −95, 波形差	(−0.235), —, −2, +28, 波形好
As(Ⅴ)	无阳极,阴极波	—	无阳极,阴极波	无阳极,阴极波
Au(Ⅰ)	—	—	—	—
Au(Ⅲ)	—	—	—	—
Bi(Ⅲ)	−0.15, —, 3, —, 波形好,有沉淀	−0.23, —, 3, −19, 波形好	−1.00,—,3,不可逆,波形差,有沉淀	−1.18, —, 3, −57, 波形差,有沉淀
Cd(Ⅱ)	−0.77, —, 2, −28, 波形好	—	−0.617, —, 2, −29, 波形好	无阳极,阴极波:沉淀
Ce(Ⅲ)	无阳极,阴极波	—	—	—
Ce(Ⅳ)	>0, —, 1,	—	无阳极,阴极波:沉淀	无阳极、阴极波:沉淀
Co(Ⅱ)	−1.20, —, 2, 不可逆,波形差	−1.24, —, 2, 不可逆	−1.058, , 2, −31, 波形好,明胶	−1.61, —, 2, −87, 波形差,沉淀
Co(Ⅲ)	—	—	0.3mol·L^{-1}吡啶-盐酸吡啶, 0.3mol·L^{-1}EDTA: >0, —, 1	—
Cr(Ⅱ)	—	—	—	—
Cr(Ⅲ)	−1.02, —, 1, 不可逆,波形好	—	−0.986, —, 1, 不可逆,波形差	无阳极,阴极波
Cr(Ⅵ)	>0, —, 3, 波形差	—	明胶: >0, —, 3, —, 波形好,有极大 −1.20, —, 1, −50, 波形好	−1.48, —, (3), −114, 波形好,明胶
Cu(Ⅰ)	—	—	0.1mol·L^{-1}KCl 加到φ=50%的吡啶中: −0.52, —, 1, −56	—
Cu(Ⅱ)	−0.087, —, 2, −29, 波形好; 0.1mol·$L^{-1}Na_4P_2O_7$,pH10: −0.40, , 1 −1.33, 2.49T, 1, −56	−0.10, —, 2, −28, 波形好 —	明胶: >0, —, 1, , 波形好, −0.219,—,1,—,波形好,有极大	−0.93,—,[2], 不可逆,波形差,明胶,有沉淀
Eu(Ⅲ)	—	—	—	—
Fe(Ⅱ)	无阳极,阴极波 0.05mol·L^{-1} $Na_2B_4O_7$-$P_2O_7^{4-}$:	1mol·L^{-1}邻苯二甲酸钾-KOH: 无阳极,阴极波	无阳极,阴极波	无阳极,阴极波

续表

支持电解质 / 元素及其氧化态	49 H_3PO_4					50 邻苯二甲酸盐					51 吡啶-盐酸吡啶					52 吡啶-NaOH				
	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他
Fe(Ⅲ)	(−0.395)	−1.25	−1	+56	波形好															
Fe(Ⅱ)	+0.056	—	1	−60	波形好			—			无阳极,阴极波:沉淀					−0.56	—	1	不可逆	波形好
	0.1mol·L⁻¹$Na_4P_2O_7$,pH10:															−1.53	—	2	不可逆	波形差,有沉淀
	−0.82	1.02	1																	
Ga(Ⅲ)			—					—					—					—		
Hg(Ⅰ)			—					—					—					—		
Hg(Ⅱ)			—					—					—					—		
In(Ⅲ)			—					—			无阳极,阴极波:无沉淀					无阳极,阴极波,无沉淀				
Ir(Ⅳ)			—					—			1mol·L⁻¹吡啶:无阳极,阴极波							—		
											Ir(Ⅲ)在1mol·L⁻¹吡啶中无阳极,阴极波									
Mn(Ⅱ)	无阳极,阴极波							—			无阳极,阴极波					−1.53	波小,			
	饱和$Na_4P_2O_7$,pH=7～14.5:无阳极波															−1.72	—	2*	—	波形差
	在0.4mol·L⁻¹$K_2P_2O_7$中Mn(Ⅲ),pH2.3,明胶存在:																			
	>0	1.17,波高减小	1	—	波形好															
Mo(Ⅵ)	±0.0	双波	—,—	—	波形差			—			−0.237	小	—	—	波形好	无阳极,阴极波				
	−0.49	—	—	—	波形好						−0.680	—	?	不可逆	波形好					
Nb(Ⅴ)			—					—					—					—		
Nd(Ⅲ)			—					—					—					—		
Ni(Ⅱ)	−1.18	—	2	—	波形差	−1.14	—	[2]	不可逆		明胶:									
											−0.751	2.6	2	−29	波形好	无阳极,阴极波				
											−1.16	—	?	不可逆	波形好					
											$i_2=0.14i_1$									

续表

支持电解质 / 元素及其氧化态	49 H_3PO_4					50 邻苯二甲酸盐					51 吡啶-盐酸吡啶					52 吡啶-NaOH				
	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他
Np(Ⅳ)			—					—					—					—		
Os(Ⅳ)			—					—					—					—		
Os(Ⅷ)	>0	6.4	5	—	波形好,在锇的浓度低时,反应产物为Os_2O_3			—			>0	3.94	2	—	波形差			—		
											-0.078	2.85	2	不可逆	波形好					
											-0.62	1.15	1	不可逆	波形好					
											约-1.15,12T,6*,不可逆,波形差,有大的极大									
Pb(Ⅱ)	-0.534	—	2	-27	波形好	-0.40	—	2	-28		-0.398	—	2	-27	波形好	-0.83,波形(用明胶消除)				
	0.1mol·$L^{-1}$$Na_4P_2O_7$,pH10:															-1.15	—	[2]	-89	波形差
	-0.69	2.57	2	-28																
Pd(Ⅱ)			—					—			1mol·L^{-1}吡啶-KCl:							—		
											-0.31	—	2	-28						
Pr(Ⅲ)			—					—					—					—		
Pt(Ⅱ)			—					—			1mol·L^{-1}吡啶中,无阳极,阴极波							—		
Pt(Ⅳ)	0.045mol·$L^{-1}$$Na_2HPO_4$,0.004mol·$L^{-1}$柠檬酸,pH7.0,0.012%明胶:							—					—					—		
	>0	7.65	[4]	—	波形好															
	大约-0.6V																			
Re(-Ⅰ)			—					—					—					—		
Re(Ⅲ)			—					—					—					—		
Re(Ⅳ)			—					—					—					—		
Re(Ⅶ)	0.05mol·$L^{-1}$$PO_4^{3-}$,0.2mol·$L^{-1}$KCl,pH7:-1.6,—,$H^+$催化还原波							—					—					—		
Rh(Ⅲ)			—					—			1mol·L^{-1}吡啶-KBr或KCl:							—		
											-0.41	—	1	不可逆	波形好					
Ru(Ⅲ)			—					—			$Ru(H_2O)Cl_5^{2-}$在1mol·L^{-1}吡啶中无阳极,阴极波							—		
Ru(Ⅳ)			—					—			$RuCl_6^{2-}$在1mol·L^{-1}吡啶中:无阳极,阴极波							—		

续表

元素及其氧化态 \ 支持电解质	49 H_3PO_4					50 邻苯二甲酸盐					51 吡啶-盐酸吡啶					52 吡啶-NaOH				
	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他
Sb(Ⅲ)	−0.29	—	3		波形好	—					−0.47	—	—		不可逆，波形差	(−0.232)	—	−2	+27	波形好
Sb(Ⅴ)	无阳极，阴极波					—					无阳极，阴极波					无阳极，阴极波				
Se(−Ⅱ)	—					—					—					—				
Se(Ⅳ)	—					—					—					—				
Se(Ⅵ)	—					—					—					—				
Sm(Ⅲ)	—					—					—					—				
Sn(Ⅱ)	−0.58	—	2		不可逆，波形好，在−0.90伏处有极小	1mol·L^{-1}邻苯二甲酸钾-KOH：(−0.89)	—	−2	+45	波形差，有极大	−1.12	—	2		不可逆，波形好，有沉淀	(−0.483)	—	−2	+45	波形好
						−1.18	—	2	−37	波形好，有小极大						−1.54	小	—		不可逆
																−1.71	大	2*	−19	波形好
Sn(Ⅳ)	−0.65	小			不可逆，波形差	—					无阳极，阴极波					无阳极，阴极波				
Ta(Ⅴ)	—					—					—					—				
Te(Ⅳ)	—					—					—					—				
Te(Ⅵ)	−0.87	—	—	—	波形差，有大的极大，加明胶	—					无阳极，阴极波					无阳极，阴极波				
Th(Ⅳ)	—					—					—					—				
Ti(Ⅲ)	—					—					—					—				
Ti(Ⅳ)	—					饱和邻苯二甲酸：−0.93	—	1		不可逆	—					—				
Tl(Ⅰ)	−0.63	—	1	−57	波形好	—					−0.451	—	1	−59	波形好	−0.49	—	1	—	波形差
Tl(Ⅲ)	—					—					—					—				
U(Ⅲ)	—					—					—					—				

续表

支持电解质 / 元素及其氧化态	49 H_3PO_4					50 邻苯二甲酸盐					51 吡啶-盐酸吡啶					52 吡啶-NaOH				
	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他
U(Ⅳ)			—					—					—					—		
U(Ⅵ)	$(E_{1/2})_1=-0.12,(E_{1/2})_2=-0.58$							—			−0.23,	—,	(1),	—,	波形好	−1.56,	—,	—,	—,	波形差
											−0.45,	—,	(1),	—,	波形好					
											−0.98,	—,	(1),	—,	波形好					
V(Ⅱ)	(−0.728),—,−1,+97,波形好,有小极大					饱和邻苯二甲酸氢钾,pH5.2:					1mol·L^{-1}吡啶,pH5.5:							—		
						(−0.84),	−1.78,	−1,	+74,	波形好	(−0.50),	−1.28,	−1,	不可逆,	波形差					
						−0.15,	−1.75,	−1,	+65	波形好	(−0.15),	—,	−1,	—,	波形差					
											(+0.07),	—,	−1,	-,	波形差					
V(Ⅲ)	−0.738,	—,	1,	−59,	波形差	饱和邻苯二甲酸氢钾,pH5.2:					1mol·L^{-1}吡啶,pH5.5,沉淀:							—		
						(−0.10),	−1.13,	−1,	+85,	波形好	(−0.16),	−0.67,	−1,	不可逆,	波形好					
						−0.88,	1.22,	1,	−150,	波形好	(+0.13),	−1.3T,	−1*,	不可逆,	波形差					
											−0.65,	0.66,	1,	不可逆,	波形好					
											−0.97,	1.21T,	1*,	不可逆,	波形差					
V(Ⅳ)	−0.6,	小,	—,	—,	波形差			—			−0.63,	—,	?,	—,	波形差	无阳极,阴极波				
	−0.93	—,	2*,	不可逆,	波形差						加明胶:									
											−0.87,	—,	?,	—,	波形好					
V(Ⅴ)	>0,	—,	1					—			−0.11,	—,	1,	—,	波形好	无阳极,阴极波				
	−0.54,	—,	—,	—,	波形差			—			−0.43,—,—,波形好, $i_2=0.5i_1$									
	−0.91,	—,	3*								−0.77,—,3*,—,波形好,$i_3=1.5i_1$									
W(Ⅲ)			—					—					—					—		
W(Ⅴ)			—					—					—					—		
W(Ⅵ)	−0.59,	1.47,	1,	—,	波形好			—			无阳极,阴极波					无阳极,阴极波				
Yb(Ⅲ)			—					—					—					—		
Zn(Ⅱ)	1.13,	,	2,	稍不可逆,	波形差	−1.01,	—,	2,	−28		−1.032,	—,	2,	−29,	波形好	−1.724,	—,	2,	−31,	波形好
Zr(Ⅳ)			—					—					—					—		

续表

支持电解质 / 元素及其氧化态	53 饱和酒石酸	54 酒石酸盐,pH4	55 酒石酸盐-NH_3	56 酒石酸盐,pH9
	$E_{1/2}$, I, n, $E_{3/4-1/4}$, 其他	$E_{1/2}$, I, n, $E_{3/4-1/4}$, 其他	$E_{1/2}$, I, n, $E_{3/4-1/4}$, 其他	$E_{1/2}$, I, n, $E_{3/4-1/4}$, 其他
Ag(Ⅰ)	>0, , 1, , 波形差,有小极大	—	>0, —, 1, —, 在+0.0V处有极大	
Al(Ⅲ)	—	酒石酸盐,pH2: −1.79, —, [3]	—	—
As(Ⅲ)	−0.37, —, —, —, 波形好 −0.45, —, —, —, 波形差,有极大 −0.62, —, 6*, —, 波形好	−0.62, —, 6 1mol·L^{-1}酒石酸-HCl: −0.40, 4.32, 3, 不可逆,波形好 −0.67, —, 3, —, 波形差	−1.570, 22.8, 6, −71, 波形差	无阳极,阴极波
As(Ⅴ)	−1.0, —, —, —, 波形差	—	无阳极,阴极波	无阳极,阴极波
Au(Ⅰ)	—	—	—	—
Au(Ⅲ)	—	—	—	—
Bi(Ⅲ)	−0.060, —, 3, −34, 波形好	−0.14, —, [3], —, 波形好,明胶	−0.543, 4.23, 3, −66, 波形好	−0.7, 3.0, 3, —, 波形差
Cd(Ⅱ)	−0.564, —, 2, −28, 波形好	−0.59, —, [2], −29, 波形好	−0.727, 3.40, 2, −36, 波形好	−0.64, 2.34, [2]
Ce(Ⅲ)	—	—	—	—
Ce(Ⅳ)	+0.25, —, 1		−0.172(双?), 1.18, 1, −172, 波形好	—
Co(Ⅱ)	0.1mol·L^{-1}~饱和酒石酸: 无阳极,阴极波	−1.58 在1mol·L^{-1}中性或微酸性酒石酸中, $E_{1/2}=-1.6$	−1.225, 1.88, 2, −43, 波形好, 明胶	—
Co(Ⅲ)	—	—	—	$Co(NH_3)_6^{3+}$在1mol·L^{-1}酒石酸中: −0.31, 1.50, 1, −1.32, 2.85, 2,
Cr(Ⅱ)	—	无好的波	—	—
Cr(Ⅲ)	−0.91, —, 1, 不可逆, 波形差	—	无阳极,阴极波:沉淀	—
Cr(Ⅵ)	化学反应生成Cr(Ⅲ)	—	−0.244, 6.23, 3, −43, 波形好, 电位到−1.3V,之后波形差,用明胶可消除	—
Cu(Ⅰ)	—	—	—	—
Cu(Ⅱ)	>0, —, [1], —, 波形差	−0.03, —, [2], −28, 波形好,	明胶:	0.5mol·L^{-1}酒石酸钠,pH10:

续表

支持电解质 / 元素及其氧化态	53 饱和酒石酸					54 酒石酸盐,pH4					55 酒石酸盐-NH_3					56 酒石酸盐,pH9				
	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他
Cu(Ⅱ)	−0.08,	—,	[1],	—,	波形差	明胶					−0.147,	1.91,	1,	−61,	波形差	−0.30,	—,	2,	−28,	波形好
											−0.382,	2.2,	1,	−77,	波形好					
Eu(Ⅲ)	—					—					—					—				
Fe(Ⅱ)	无阳极,阴极波					(−0.12),	—,	−1,	[+56],	波形好	(−0.469,) −1.11,		−1,	+118,	波形好,	—				
											在±0.0V处有极小									
											−1.418,	0.93,	(2),	−37,	波形好					
Fe(Ⅲ)	>0,	—,	1,	—,	波形好,	−0.12,	—,	1,	[−56],	波形好,	−0.829,	1.25,	1,	−144,	波形差	−1.20,	—,	1		
	0.1mol·L⁻¹酒石酸,pH2.0					0.5mol·L⁻¹酒石酸钠,pH6,明胶:					−1.416,	2.69,	2,	−28,	波形好	−1.73	—,	2		
	+0.12,	1.55,	1,	—,	波形好	−0.19,	1.11,	1,	[−56],	波形好										
						−1.52,	—,	2,	—,	波形好										
Ga(Ⅲ)	—					无阳极,阴极波					—					—				
Gd(Ⅲ)	—					—					—					—				
Ge(Ⅱ)	—					—					—					—				
Ge(Ⅳ)	—					—					—					—				
H(Ⅰ)	—					—					—					—				
Hg(Ⅰ)	—					—					—					—				
Hg(Ⅱ)	—					—					—					—				
In(Ⅲ)	−0.527,	—,	3,	−19,	波形差	—					−1.156,	1.28,	?,	−150,	波形好	—				
	0.6mol·L⁻¹酒石酸:																			
	−0.59,	—,	[3]																	
Ir(Ⅳ)	—					—					—					—				
Mn(Ⅱ)	无阳极,阴极波					(−0.01),波小,(有时呈显出一个波)					−1.528,	2.10,	2,	−35,	波形好	—				
Mo(Ⅵ)	−0.08,	—,	1,	—,	波形好	—					无阳极,阴极波					无阳极,无阴极波				
	−0.391,	—,	2,	—,	波形好															
Nb(Ⅴ)	无阳极,阴极波					在1mol·L⁻¹酒石酸钾,pH6.5:					—					—				
						−1.96														
Nd(Ⅲ)	—					—					—					—				
Ni(Ⅱ)	−1.05,	—,	2,	—,	波形差	−1.13,	—,	[2],	不可逆,	波形差	−0.960,	3.16,	2,	−52,	波形好,明胶	—				

支持电解质 / 元素及其氧化态	53 饱和酒石酸					54 酒石酸盐，pH4					55 酒石酸盐-NH_3					56 酒石酸盐，pH9				
	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他
Ni(Ⅱ)						在≥1mol·L^{-1}中性酒石酸盐中：无阳极，阴极波														
Np(Ⅳ)			—					—					—					—		
Os(Ⅳ)			—					—					—					—		
Os(Ⅵ)			—					—					—					—		
Os(Ⅷ)	>0 −0.41 约−0.8	4.4 1.1 —	4 1 	 — 	波形好，产物OsO_2 波形差 H^+催化还原波			—					—					—		
Pb(Ⅱ)	−0.40	—	2	−28	波形好	−0.42 0.2mol·L^{-1}，酒石酸钠，pH4.0： −0.456	2.4 —	[2] 2	−28 −30	波形好	−0.541	2.67	2	−26	波形好，明胶	−0.58	2.4	2	−28	波形好
Pd(Ⅱ)			—					—					—					—		
Pr(Ⅲ)			—					—					—					—		
Pt(Ⅱ)			—					—					—					—		
Pt(Ⅳ)			—					—					—					—		
Re(-Ⅰ)			—					—					—					—		
Re(Ⅲ)			—					—					—					—		
Re(Ⅳ)			—					—					—					—		
Re(Ⅵ)			—					—					—					—		
Rh(Ⅲ)			—					—					—			1mol·L^{-1}酒石酸钾：无阳极，阴极波				
Ru(Ⅲ)			—					—					—					—		
Ru(Ⅳ)			—								−1.577	17	—	−74	H^+催化还原波			—		
Sb(Ⅲ)	−0.41	—	3	—	波形好	−0.56 1mol·L^{-1}酒石酸-HCl： −0.14	 3.66	 3	 −19	 波形好	−0.952	3.74	3	−107	波形差，明胶	−1.0 −1.2	— 3.9T	— 	— —	波形差 波形差
Sb(Ⅴ)	无阳极，阴极波							—			−1.715	—	?	−64	波形差					

续表

支持电解质 / 元素及其氧化态	53 饱和酒石酸					54 酒石酸盐,pH4					55 酒石酸盐-NH_3					56 酒石酸盐,pH9				
	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他
Sb(Ⅴ)			—					—			有沉淀									
Se(-Ⅱ)			—					—					—					—		
Se(Ⅳ)			—					—			1mol·L^{-1}酒石酸铵,2mol·$L^{-1}NH_3$:							—		
											−1.53,	10.2,	6							
Se(Ⅵ)			—					—					—					—		
Sm(Ⅲ)			—					—					—							
Sn(Ⅱ)	(−0.08),	—,	−2,	+28,	波形好	(−0.18),	—,	−2,	—,	波形好	明胶:					(−0.33),	—,	−2		
	−0.44,	—,	2,	−28,	波形好	−0.49,	2.4,	2,		稍不可逆,波形好	(−0.534),	−2.54,	−2,	+42,	波形好	−0.92,	2.48,	2		
											−0.769,	3.02,	2,	−22,	波形好					
Sn(Ⅳ)	无阳极,阴极波							—			无阳极,阴极波					0.5mol·L^{-1}酒石酸钠,pH=4.5~13:				
																无阳极,阴极波				
Ta(Ⅴ)			—			0.1mol·L^{-1}酒石酸钾,pH=3~5:							—					—		
						−1.57,	—,	1												
Te(Ⅳ)			—					—			−0.705,	6.39,	4,	−74,	波形好,			—		
											在−1.26V处有极大,之后波形差									
Te(Ⅵ)	−0.83,扩散电流常数小?							—			−1.513,	10.1,	8,	−123	波形差,明胶			—		
											1mol·L^{-1}酒石酸铵,pH8.4:									
											−1.38,	13.0,	[8]							
Th(Ⅳ)			—					—					—					—		
Ti(Ⅲ)			—					—										—		
Ti(Ⅳ)			—			−0.61,	—,	[1],	—,	波形差			—					—		
Tl(Ⅰ)	−0.473,	—,	1,	−58,	波形好	−0.45,	—,	[1],	—,	波形好	−0.468,	2.21,	1,	−57,	波形好			—		
Tl(Ⅲ)			—					—										-		
U(Ⅲ)			—					—					—					—		

续表

支持电解质 元素及其氧化态	53 饱和酒石酸					54 酒石酸盐,pH4					55 酒石酸盐-NH_3					56 酒石酸盐,pH9				
	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他
U(Ⅳ)			—					—					—					—		
U(Ⅵ)	+0.11,	—,	1,	−51,	波形好,有极大			—			−0.661,	1.52,	1,	−38,	波形好			—		
											−1.08,	1.02,	2*,	−180,	波形差					
V(Ⅱ)	(−0.543),	—,	−1,	+55,	波形好	1mol·L^{-1}酒石酸钠,pH6:							—					—		
						(−0.17),	−1.07,	−1,		波形差										
V(Ⅲ)	−0.557,	—,	1,	−59,	波形好			—					—					—		
V(Ⅳ)	+0.03,	小,	—,	不可逆,	波形差			—			(−0.212),	−0.95,	−1,	+68,	波形差			—		
	−0.40,	小,	—,	不可逆,	波形差						−1.576,	1.17,	1,	−92,	波形差			—		
	−0.75,	—,	2*,	—,	波形差															
V(Ⅴ)	+0.25,	—,	1,	—,	波形好			—			−0.26,	扩散电流常数小,	—,	—,	—,在−0.65V处有一个宽的极小			—		
	−0.75,	—,	2,	—,	波形差						−0.979,	1.58T,	1*,	−190,	波形差					
											−1.58,	3.2T,	2*,	−160,	波形差					
W(Ⅲ)			—					—					—					—		
W(Ⅴ)			—					—					—					—		
W(Ⅵ)	−0.9,—,可能是H^+催化还原,不可逆							—			−1.627,	20.3,	—,	−33,	波形差,H^+催化还原			—		
	0.1mol·L^{-1}酒石酸,5mol·L^{-1}HCl:																			
	−0.33,	—,	1																	
	−0.68,	4.40T,	[3*]																	
Yb(Ⅲ)			—					—			无阳极,阴极波									
Zn(Ⅱ)	−1.03,	—,	2,	—,	波形好	−1.04,	—,	[2],	—,	波形好	−1.204,	3.32,	2,	−40,	波形好,明胶	−1.15,	2.30,	2		
Zr(Ⅳ)			—					—					—					—		

续表

支持电解质 / 元素及其氧化态	57 酒石酸盐,pH11 ($E_{1/2}$, I, n, $E_{3/4-1/4}$, 其他)	58 酒石酸盐-NaOH ($E_{1/2}$, I, n, $E_{3/4-1/4}$, 其他)	59 1mol·L^{-1}KSCN ($E_{1/2}$, I, n, $E_{3/4-1/4}$, 其他)	60 10mol·L^{-1}KSCN ($E_{1/2}$, I, n, $E_{3/4-1/4}$, 其他)
Ag(Ⅰ)	>0, —, [1]	—	>0,—,1,—,波形好,有小的极大 −0.59, —, —, —, 波形好, $i_2=0.25i_1$ −1.14, —, —, 不可逆	>0, —, 1, —, 波形好, 在−0.9V处有极小
Al(Ⅲ)	到−1.0V处无阳极,阴极波	—	—	—
As(Ⅲ)	—	(b):③ (−0.310), —, −2, +38, 波形好 1mol·L^{-1}酒石酸钠,0.8mol·L^{-1}NaOH: (−0.31), −2.87, −2	加0.001mol·L^{-1}HCl: −0.68, —, 3, −64, 波形好 −1.09, —, 6*, −95, 波形差 −1.56, —, —, —, 波形差	加入0.001mol·L^{-1}HCl: −0.69, 小, 3, −65, 波形好 −1.50, —, 6*, −29, 波形好
As(Ⅴ)	—	无阳极,阴极波	无阳极,阴极波	无阳极,阴极波
Au(Ⅰ)	—		0.1mol·L^{-1}KSCN或NH_4SCN: >0, —, [1] 1mol·$L^{-1}NH_4SCN$,0.1mol·$L^{-1}NH_3$: −1.20, —, [1]	—
Au(Ⅲ)	—	—	0.1mol·$L^{-1}NH_4SCN$, 0.1mol·$L^{-1}NH_3$: (可能是化学反应生成Au(Ⅰ)) −1.16, —, 1	—
Bi(Ⅲ)	−0.56, —, [3]	(a):③−1.0,—,[3],不可逆,波形差 −0.961, —, 3, −81, 波形好	>0, —, 3, —, 波形好,明胶	>0, —, 3, —, 波形好,明胶
Cd(Ⅱ)	−0.74, —, [2]	(a):−0.79, —, [2], —, 波形差 −0.856, —, 2, −26, 波形好	−0.651,—,2,−26,波形好,有小的极大 −1.27, —, —, —, 波形差	−0.778, —, 2, −27, 波形好 −1.73, —, —, —, 波形差
Ce(Ⅲ)	(−0.162, —, −1, +56, 波形好	(b):(−0.30),—,−1,+91,波形差	—	—
Ce(Ⅳ)	−0.165, —, 1, −58	(b):−0.3, —, —, −100, 波形差 −0.7, , —, −100, 波形差 −1.0, —, —, −100, 波形差	−0.526, —, ?, —, 波形好	>0, —, 1, —, 波形好
Ce(Ⅳ)		−1.3, —, 1*, −100, 波形差		
Co(Ⅱ)	—	(b):−1.65, —, 2, −80, 波形差	−1.084, —, 2, −50, 波形差	−1.127, —, 2, −54, 波形好

续表

支持电解质 / 元素及其氧化态	57 酒石酸盐,pH11					58 酒石酸盐-NaOH					59 1mol·L^{-1}KSCN					60 10mol·L^{-1}KSCN				
	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他
Co(Ⅱ)			—					—					—					—		
Cr(Ⅱ)			—					—			(−0.80)	−1.64	−1					—		
Cr(Ⅲ)	到−1.0V处无阳极,阴极波					(b):无阳极,阴极波					−1.05	—	1	−170	波形好,可能是双波	−0.86	—	1	−76	波形好
																−1.36	—	(2)	不可逆	波形差
Cr(Ⅵ)			—			(b):−0.913	—	3	−92	波形好	>0	小	?	—	波形好	>0	—	?	—	波形差
											−0.46	小	?	—	波形好	−0.6	—	?	—	波形好
											−0.94	—	4*	−95	波形差	−0.96	—	?	−76	波形差
Cu(Ⅰ)			—					—					—					—		
Cu(Ⅱ)	−0.2	—	[2]			(b):−0.52	—	2	−40	波形好	>0	—	(1)	—	波形好	>0	—	(1)	—	波形好
						0.5mol·L^{-1}酒石酸钾钠					−0.537	—	1	−46	波形好,有极大	−0.76	—	2*	−51	波形差
						1mol·L^{-1}KOH:														
						−0.52	—	2	−29	波形好						−1.21	—	—	−1.34	波形差
Eu(Ⅱ)								—					—					—		
Fe(Ⅱ)			—			(b):(−100)	—	−1	+58	波形好	加入0.001mol·$L^{-1}H_2SO_4$:					加入0.001mol·$L^{-1}H_2SO_4$:				
						−1.38	—	2	−135	波形好	−1.5	—	2	—	波形差,与H^-波合并为一个波	−1.41	—	2	—	波形好,有H^+波在前
Fe(Ⅲ)	到−1.0V无阳极,阴极波					(b):−1.00	—	1	−58	波形好	加入0.001mol·$L^{-1}H_2SO_4$:					加入0.001mol·$L^{-1}H_2SO_4$:				
						−1.38	—	2	−135	波形好	>0	1.48	1	—	波形好,明胶	>0	—	1	—	波形好
																−1.43	—	2	−240	波形好
Ca(Ⅲ)			—					—					—					—		
Gd(Ⅲ)	到−1.0V无阳极,阴极波							—					—					—		
Ge(Ⅱ)			—					—					—					—		
Ge(Ⅳ)			—					—					—					—		
H(Ⅰ)			—					—			−1.55	—	1	−122	波形好	−1.13	—	1	不可逆	波形好
Hg(Ⅰ)			—					—					—					—		
Hg(Ⅱ)			—					—					—					—		
In(Ⅲ)			—					—			−0.717		?	−22	波形好	−0.69	—	?	—	29, 波形差

续表

支持电解质 / 元素及其氧化态	57 酒石酸盐,pH11					58 酒石酸盐-NaOH					59 1mol·L⁻¹KSCN					60 10mol·L⁻¹KSCN				
	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他
In(Ⅲ)											−1.73,	,	?,	−63,	波形好, $i_2=i_1$					
Ir(Ⅳ)	—					—					无阳极,阴极波(Ir(Ⅲ)也无阳极,阴极波)					—				
Mn(Ⅱ)	(−0.10),	—,	[1]			(b):(−0.46), −0.95, −1.82,	—, —,	−1, 2,	+46, −40,	波形好 波形差	−1.540,	—,	2,	−36,	波形好	−1.63,	—,	2,	−45,	波形差
Mo(Ⅵ)	到−1.0V无阳极,阴极波					(b):无阳极,阴极波					无阳极,阴极波					−1.52,	小,	?,		波形差
Nb(Ⅴ)	—					—					—					—				
Nd(Ⅲ)	到−1.0V无阳极,阴极波					—					—					—				
Ni(Ⅱ)	到−1.0V无阳极,阴极波					(b):无阳极,阴极波					−0.685,	3.59,	2,	−34,	波形好	−0.764,	—,	2,	−32,	波形好,在−1.2V处有极大
Np(Ⅳ)	—					—					—					—				
Os(Ⅳ)	—					—					—					—				
Os(Ⅵ)	—					—					—					—				
Os(Ⅷ)	—					—					>0, −1.19,	3.49, 10.3T,	—, —,	—, 不可逆,	波形好 波形差	>0 −0.50, −0.83, −1.51,	 3.60T 1.4 2.0,[5*(?)]			
Pb(Ⅱ)	−0.64,	—,	[2]			(a):−0.70, (b):−0.827,	2.4, —,	2, 2,	−28, −35,	波形好 波形好	−0.445, 0.1mol·L⁻¹KSCN: −0.385,	—, —,	2, 2,	−29, [−28]	波形好,明胶	−0.575,	—,	2,	−27,	波形好,明胶
Pd(Ⅱ)						—					0.1mol·L⁻¹KSCN或NH_4SCN: >0,	 —,	 [2]			—				
Pr(Ⅲ)	到−1.0V无阳极,阴极波					—					—					—				
Pr(Ⅱ)	—					—					—					—				
Pr(Ⅳ)	—					—					—					—				
Re(-Ⅰ)	—					—					—					—				
Re(Ⅲ)	—																			
Re(Ⅳ)						—										—				
Re(Ⅶ)	—					—					—					—				

续表

支持电解质 元素及其氧化态	57 酒石酸盐,pH11 $E_{1/2}$, I, n, $E_{3/4-1/4}$, 其他	58 酒石酸盐-NaOH $E_{1/2}$, I, n, $E_{3/4-1/4}$, 其他	59 1mol·L^{-1}KSCN $E_{1/2}$, I, n, $E_{3/4-1/4}$, 其他	60 10mol·L^{-1}KSCN $E_{1/2}$, I, n, $E_{3/4-1/4}$, 其他
Rh(Ⅲ)		—	−0.39，—，3[?]	—
Ru(Ⅲ)	—	—	$Ru(H_2O)Cl_5^{2-}$：无阳极，阴极波	—
Ru(Ⅳ)	—	—	$RuCl_6^{2-}$ 无阳极，阴极波	
Sb(Ⅲ)	−1.1	(a)： (−0.30)，−2.60，−2 −1.3，3.5，3 (b)： (−0.389)，—，−2，+45，波形好 −1.332，—，3，−55，波形好	>0，—，3，波形好，明胶	>0，—，3，波形好
Sb(Ⅴ)	—	(b)：无阳极，阴极波	无阳极，阴极波	无阳极，阴极波
Se(Ⅱ)	到−1.0V 无阳极，阴极波	—	—	—
Se(−Ⅱ)	—	—		
Se(Ⅳ)	—	—		—
Se(Ⅵ)	—	—	—	—
Sm(Ⅲ)	到−1.0V 无阳极，阴极波	—		—
Sn(Ⅱ)		(a)： (−0.71)，—，−2 −1.18，2.86，2 (b)：加明胶： (−1.01)，—，−2，+56，波形好 −1.19，—，2，−62，波形好	−0.46，—，2，—，波形差，有大的极大，放置有沉淀产生	−0.56，—，2，−30，波形差，有小的极大
Sn(Ⅳ)	−1.15	无阳极，阴极波	加 0.02mol·L^{-1}HCl： −0.50，—，4*，，波形差，在−1.1V 处有极小	加 0.02mol·L^{-1}HCl： −0.60，—，4*，—，波形好
Ta(Ⅴ)	—	—	—	
Te(−Ⅱ)	—	—		—
Te(Ⅳ)	—	(b)：−1.39，—，4，−43，波形好		
Te(Ⅵ)	—	(b)：无阳极，阴极波	明胶： −1.10，小，?，—，波形差 −1.46，—，?，，波形好	−1.04，小，?，，波形好 −1.23，小，?，—，波形差 −1.39，—，?，，波形好

续表

支持电解质 / 元素及其氧化态	57 酒石酸盐,pH11					58 酒石酸盐-NaOH					59 1mol·L⁻¹KSCN					60 10mol·L⁻¹KSCN				
	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他
Th(Ⅳ)	到−1.0V无阳极,阴极波							—					—					—		
Ti(Ⅲ)			—					—			0.1mol·L⁻¹KSCN:							—		
Ti(Ⅳ)	到−1.0V无阳极,阴极波							—			(−0.46),	—,	−1,	+56				—		
											(−0.46),	—,	1,	−56						
Tl(Ⅰ)	−0.48,	—,	[1]			−0.52,	—,	1,	−59,	波形好,明胶	−0.522,	—,	1,	−57,	波形好	−0.678,	—,	1,	−56,	波形好
											−1.07,	—,	—,	不可逆,	波形差	−1.25,	—,	—,	不可逆,	波形差
Tl(Ⅲ)			—					—					—					—		
U(Ⅲ)			—					—					—					—		
U(Ⅳ)			—					—					—					—		
U(Ⅵ)	−1.1					−0.87,	—,	?,	−66,	波形好,	明胶:					>0,	—,	(1),	—,	波形差
						有沉淀					−0.26,	—,	1,	−59,	波形好	在−1.05V处有极大				
											−1.32,	—,	1,	波形好						
V(Ⅱ)			—					—			1mol·L⁻¹NH₄SCN:					(−0.44),	—,	−1,	—,	波形差
											(−0.47),	−2.04,	−1,	+67,	波形好					
V(Ⅲ)			—					—			1mol·L⁻¹NH₄SCN:					−0.461,	—,	1,	−56,	波形好
											−0.46,	1.78,	1,	−58,	波形好					
V(Ⅳ)			—			(b):(−0.41),—,−1,+113,波形差					加1mol·L⁻¹NH₄Ac:					加1mol·L⁻¹NH₄Ac:				
											−1.11,	—,	2,	不可逆,	波形差	−1.00,	—,	2,	不可逆,	波形好
V(Ⅴ)	−0.33,	—,	[1]			(b):−1.86,	—,	(1),	−100,	波形差	加1mol·L⁻¹NH₄Ac:					加1mol·L⁻¹NH₄Ac:				
											−0.62,	—,	1,	—,	波形好	−0.71,	—,	1,	—,	波形差
											−1.26,	—,	2,	不可逆,	波形差	−1.02,	—,	2,	不可逆,	波形差
W(Ⅲ)			—					—					—					—		
W(Ⅴ)			—					—					—					—		
W(Ⅵ)	到−1.0V无阳极,阴极波					(b):无阳极,阴极波					明胶:无阳极,阴极波					无阳极,阴极波				
Yb(Ⅲ)			—					—					—					—		
Zn(Ⅱ)	到−1.0V无阳极,阴极波					(a):−1.42,2.65,2					明胶:					−1.18,	,	2,	−29,	波形好
											−1.058,	—,	2,	−27,	波形好					
						(b):−1.521,	—,	2,	−51,	波形好	−1.55,	—,	—,	不可逆,	波形差					
Zr(Ⅳ)			—					—					—					—		

续表

元素及其氧化态 \ 支持电解质	61 氨基三乙醇-NaOH	62 乙腈	63 液氨	64 乙二胺
	$E_{1/2}$, I, n, $E_{3/4-1/4}$, 其他	$E_{1/2}$, I, n, $E_{3/4-1/4}$, 其他	$E_{1/2}$, I, n, $E_{3/4-1/4}$, 其他	$E_{1/2}$, I, n, $E_{3/4-1/4}$, 其他
Ag(Ⅰ)	—	+0.32, 2.87, 1, −55	—	−1.84, —, [1], 不可逆
Al(Ⅲ)	—	−1.42, 6.60, 3, 不可逆	Bu_4NI④: −1.40, I随浓度改变, 3, —, 电极反应产物 $Al(Hg)_x$	—
As(Ⅲ)	—	—	—	—
As(Ⅴ)	—	—	—	—
Au(Ⅰ)	—	—	—	—
Au(Ⅲ)	—	—	—	−0.70, 8.6, 3, −19
Bi(Ⅲ)	−0.74, —, [3]	—	—	—
Cd(Ⅱ)	−0.82, —, [2]	−0.27, 4.30, 2, −51	KNO_3: −0.45, 4.73, 2, −27	−0.60, —, [2] LiCl 饱和的乙二胺: −0.696(vs. Hg 池), 2.14, 2, −32
Ce(Ⅲ)	—	—	—	无阴,阳极波
Ce(Ⅳ)	—	—	—	—
Co(Ⅱ)	—	−0.65, 4.26, 2, −35	−1.1, —, 2, —, 有极大	无阴,阳极波
Co(Ⅲ)	—	—	$Co(NH_3)_6^{3+}$ 在 Bu_4NI④中: +0.05, 2.20, 1, 55 −1.1, 4.22, 2, —, 波形差	— —
Cr(Ⅱ)	—	—	—	无阴,阳极波
Cr(Ⅲ)	—	±0.00, 1.70, 1, −95 −1.12, 3.48, 2, −50 0.1mol·L^{-1} Et_4NBr⑤: >0, —, 1 −1.6(大约值), —, 2, 不可逆	$Cr(NH_3)_6^{3+}$ 在 Bu_4NI④中: 前波 i=0.25μA −0.79, —, 1, −50 —, —, 2, —, 电流为−0.79V 时的 2 倍	—
Cr(Ⅵ)	—	—	—	—
Cu(Ⅰ)	—	—	—	—
Cu(Ⅱ)	−0.53, —, 2	>0, 2.37, 1 −0.36, 2.36, 1, −57	+0.16, 2.59, 1, −47, 波形好, 明胶 −0.21, —, 1, −63, 波形好, 明胶	−0.08, 3.84, 2, −28 LiCl 饱和的乙二胺: −0.219(vs. Hg 池), —, 1, −57 −0.350 (vs. Hg 池), 2.12, 1, −50, 浓度在 0.6m mol·L^{-1}以上有极大
Eu(Ⅲ)	—	+0.15, 1.91, 1, −57 −1.67, 3.80, 2, −46	—	—
Fe(Ⅱ)	—	—	—	—

续表

支持电解质 / 元素及其氧化态	61 氨基三乙醇-NaOH					62 乙腈					63 液氨					64 乙二胺				
	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他
Fe(Ⅲ)	−1.01,	—,	[1]			>0,	1.95,	1					—			−1.51,	—,	[1],		不可逆
						−1.00,	3.99,	2,	−53											
Ga(Ⅲ)			—					—					—					—		
Gd(Ⅲ)			—			−1.5,	6.3,	3,	不可逆				—					—		
Ge(Ⅱ)			—					—					—					—		
Ge(Ⅳ)			—					—					—					—		
H(Ⅰ)			—			$HClO_4$:							—					—		
						−0.70,	3.04,	1,	−129											
Hg(Ⅰ)			—					—					—					—		
Hg(Ⅱ)			—					—			KNO_3:					LiCl 饱和的乙二胺:				
											>0,	—,	2			>0,	2.12,	2		
In(Ⅲ)			—					—					—					—		
Ir(Ⅳ)			—					—					—					—		
Mn(Ⅱ)	(−0.5),	—,	−1,	+56		−1.12,	4.66,	2,	−27				—			无阴,阳极波				
	−1.61,	—,	2			Et_4NBr⑤: $E_{1/2}\approx-2.5V$														
Mo(Ⅵ)			—					—					—					—		
Nb(Ⅴ)			—					—					—			−0.58,	—,	—,	—,	不可逆
Nd(Ⅲ)			—			−1.5,	6.0,	3,	不可逆				—					—		
Ni(Ⅱ)	−1.40,	—,	[2],	—,	加热波高降低	−0.33,	4.04,	2,	−30		−0.79,	4.69,	2,	−42		无阴,阳极波				
Np(Ⅳ)			—					—					—					—		
Os(Ⅳ)			—					—					—					—		
Os(Ⅵ)			—					—					—					—		
Os(Ⅷ)			—					—					—					—		
Pb(Ⅱ)	−0.88,	—,	[2]					—			$-0.1mol\cdot L^{-1}KI$ 或 NH_4I:					−1.16,	4.72,	2,	不可逆	
											−0.01,	4.80,	2,	−26		LiCl 饱和的乙二胺:				
																−0.333(vs. Hg 池),	2.25,	2,	−30	
Pd(Ⅱ)			—					—					—					—		
Pr(Ⅲ)			—			−1.5,	5.7,	3,	不可逆				—			无阴,阳极波				
						Et_4NBr⑤: $E_{1/2}=-1.95V$														

续表

支持电解质 元素及其氧化态	61 氨基三乙醇-NaOH					62 乙腈					63 液氨					64 乙二胺				
	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他
Pt(Ⅱ)			—					—					—					—		
Pt(Ⅳ)			—					—					—					—		
Re(-Ⅰ)			—					—					—					—		
Re(Ⅲ)			—					—					—					—		
Re(Ⅳ)			—					—					—					—		
Re(Ⅶ)			—					—					—					—		
Rh(Ⅲ)			—					—					—					—		
Ru(Ⅲ)			—					—					—					—		
Ru(Ⅳ)			—					—					—					—		
Sb(Ⅲ)			—					—					—					—		
Sb(Ⅴ)			—					—					—					—		
Sc(Ⅲ)			—					—					—					—		
Se(-Ⅱ)			—					—					—					—		
Se(Ⅳ)			—					—					—					—		
Se(Ⅵ)			—					—					—					—		
Sm(Ⅲ)			—			−1.62,	2.25,	1,	−55				—					—		
Sn(Ⅱ)			—					—					—					—		
Sn(Ⅳ)			—					—					—					无阴,阳极波		
Ta(Ⅴ)			—					—					—					无阴,阳极波		
Te(-Ⅱ)			—					—					—					—		
Te(Ⅳ)			—					—					—					—		
Te(Ⅵ)			—					—					—					—		
Th(Ⅰ)								—					—					无阴,阳极波		
Ti(Ⅲ)			—					—					—					—		
Ti(Ⅳ)								—					—			−1.51,	−,	[1]		
Tl(Ⅰ)			—					—			+0.15,	3.47,	1,	−54,	波形好,明胶	−0.42,	2.61,	1		
																LiCl 饱和的乙二胺:−0.188(vs. Hg 池),1.47,1,−56				

续表

支持电解质 / 元素及其氧化态	61 氨基三乙醇-NaOH					62 乙腈					63 液氨					64 乙二胺				
	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他
Tl(Ⅰ)								—					—					—		
U(Ⅲ)			—					—					—					—		
U(Ⅳ)			—					—					—			无阴,阳极波				
U(Ⅵ)			—					—					—					—		
V(Ⅱ)			—					—					—							
V(Ⅲ)			—					—					—			有极大				
V(Ⅳ)			—					—					—					—		
V(Ⅴ)			—					—					—					—		
W(Ⅲ)			—					—					—					—		
W(Ⅴ)			—					—					—					—		
W(Ⅵ)			—					—					—					—		
Yb(Ⅲ)			—			−0.57,	1.88,	1,	−59				—					—		
						−1.69,	3.71,	2,	−57				—					—		
Zn(Ⅱ)	−1.57,	—,	[2]			−0.70,	4.18,	2,	−33,	波形好	KNO_3:					−1.56,	—,	2		
						Bu_4NI④:					−0.89,	5.01,	2,	−34						
						−2.7,约3.5,不可逆,放置后波高升高														
Zr(Ⅳ)			—					—					—			−0.11,不可逆波				

① 在电位(−1.28±0.04)V 得到一个波,加0.002%表面活性剂后,电位改变为(−1.62±0.02)V,波高也相应降低。

② 在电位(−1.22±0.07)V 得到一个波,加0.002%表面活性剂后,波消失或电位变为(1.59±0.03)V。

③ 此处"a、b"是指支持电解质第58号酒石酸−NaOH 中的"a 和 b"的组成:

(a) 0.5mol·$L^{-1}KNaC_4H_4O_6$,0.1mol·$L^{-1}NaOH$,0.01%明胶。

(b) 0.25mol·$L^{-1}Na_2C_4H_4O_6$,2.0mol·$L^{-1}NaOH$。

④ Bu_4NI 中"Bu"为正丁基,即" $CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—$ "。

⑤ Et_4NBr 中"Et"为乙基,即" $CH_3—CH_2—$ "。

二、用于无机极谱的支持电解质

表 7-6 列出在表 7-5 中的支持电解质的成分，它是按支持电解质的英文字母顺序排列，放在表的第二栏内。第一栏列出支持电解质的编号是表 7-5 中表头上的编号。第三栏列出支持电解质溶液的成分，如果含有相同的支持电解质，则按试剂浓度的增加和 pH 值的增加顺序排列。

表 7-6　用于无机极谱的支持电解质

编号	名　称	成　分
1	乙酸盐	2mol・L^{-1}HAc，2mol・$L^{-1}NH_4Ac$. 0.01%明胶 pH5
2		0.8mol・L^{-1}NaAc，pH≈12
3	氨	1mol・$L^{-1}NH_3$，1mol・$L^{-1}NH_4Cl$ 参看 16，21，33，41，46 和 55
4	溴化物	4mol・$L^{-1}NH_4Br$，0.5mol・L^{-1}HCl，0.01%明胶
5	碳酸盐	2mol・$L^{-1}K_2CO_3$，pH≈11.0 参看 27，42 和 57
6	氯化物	0.1mol・L^{-1}KCl，LiCl，$(CH_3)_4NCl$，或 NH_4Cl
7		1mol・L^{-1}KCl
8		5mol・$L^{-1}CaCl_2$
9		0.3mol・L^{-1}NaCl，0.5mol・$L^{-1}HClO_4$
10		1mol・L^{-1}HCl
11		8mol・L^{-1}HCl
12		12mol・L^{-1}HCl 参看 3，20，31，32，33，38 和 51
13	柠檬酸盐	饱和柠檬酸
14		0.25mol・L^{-1}柠檬酸盐，pH=3～4
15		0.1mol・L^{-1}柠檬酸铵，pH6.1
16		0.1mol・$L^{-1}NH_3$，0.1mol・L^{-1}柠檬酸铵，pH8.5
17		1mol・L^{-1}柠檬酸钠，0.1mol・L^{-1}NaOH
18	氰化物	1mol・L^{-1}KCN
19		10mol・L^{-1}NaCN，1mol・L^{-1}NaOH 参看 24
20	乙二胺	0.1mol・L^{-1}乙二胺，(0.1～1)mol・L^{-1}KCl 或 KNO_3
21		1mol・L^{-1}乙二胺，1mol・$L^{-1}NH_3$
22		0.5mol・L^{-1}乙二胺，0.5mol・$L^{-1}K_3PO_4$
23		2mol・L^{-1}乙二胺，1mol・L^{-1}KOH
24		0.5mol・L^{-1}乙二胺，0.5mol・L^{-1}KCN，0.5mol・L^{-1}KOH
25	乙二胺四乙酸及其二钠盐(EDTA)	0.05mol・L^{-1}EDTA，0.8mol・L^{-1}HAc，pH≈2
26		0.05mol・L^{-1}EDTA，0.8mol・$L^{-1}Ac^-$，pH≈7
27		0.1mol・L^{-1}EDTA，1mol・$L^{-1}K_2CO_3$
28		0.05mol・L^{-1}EDTA，0.8mol・L^{-1}NaAc，pH≈12
29	氟化物	1mol・L^{-1}NaF0.01%明胶
30	谷氨酸盐	0.05mol・L^{-1}谷氨酸，0.2mol・$L^{-1}NaClO_4$，0.2mol・L^{-1}硼砂缓冲液，pH9.5
31	甘氨酸	0.1mol・L^{-1}甘氨酸，0.1mol・L^{-1}KCl，pH8.9
32	联氨	饱和盐酸联氨
33		1mol・$L^{-1}N_2H_4$，1mol・$L^{-1}NH_3$，1mol・$L^{-1}NH_4Cl$
34		1mol・$L^{-1}N_2H_4$，1mol・L^{-1}NaOH
35	氢氧化物	0.5mol・L^{-1}KOH，$(CH_3)_4NOH$，或 NaOH
36		1mol・L^{-1}NaOH

续表

编号	名　　称	成　　　分
37		10mol・L^{-1}NaOH 参看 17,19,23,24,34,43,52,58 和 61
38	次磷酸盐	0.1mol・$L^{-1}$$NaH_2PO_2$,2mol・$L^{-1}$HCl
39	丙二酸盐	饱和丙二酸
40		0.5mol・L^{-1}丙二酸氢钠,0.5mol・L^{-1}丙二酸二钠,pH4.8
41		0.1mol・$L^{-1}$$NH_3$,0.1mol・$L^{-1}$丙二酸二铵
42		1mol・L^{-1}丙二酸二钠,0.2mol・L^{-1}碳酸氢钠,0.2mol・L^{-1}碳酸钠,pH10.0
43		1mol・L^{-1}丙二酸二钠,1mol・L^{-1}氢氧化钠
44	草酸盐	0.25mol・L^{-1}草酸盐,pH=3～4
45		0.25mol・L^{-1}草酸盐,pH=6.5～7.5
46		0.1mol・$L^{-1}$$NH_3$,0.1mol・$L^{-1}$$(NH_4)_2C_2O_4$
47		0.25mol・L^{-1}草酸盐,pH11
48	高氯酸盐	0.1mol・$L^{-1}$$HClO_4$ 或 $NaClO_4$(参看 22)
49	磷酸盐	7.3mol・L^{-1}(42%)H_3PO_4(参看 22)
50	邻苯二甲酸盐	0.1mol・L^{-1}邻苯二甲酸氢钾
51	吡啶	0.1mol・L^{-1}吡啶,0.1mol・L^{-1}氯化吡啶(盐酸吡啶)
52		1mol・L^{-1}吡啶,1mol・L^{-1}NaOH
53	酒石酸盐	饱和酒石酸
54		0.25mol・L^{-1}酒石酸盐,pH=3～4
55		0.1mol・$L^{-1}$$NH_3$,0.1mol・$L^{-1}$$(NH_4)_2C_4H_4O_6$
56		0.5mol・$L^{-1}$$NaC_4H_4O_6$,pH=9,0.01%明胶
57		1mol・$L^{-1}$$KNaC_4H_4O_6$,2mol・$L^{-1}$$K_2CO_3$,pH≈11
58		(a)0.5mol・$L^{-1}$$Na_2C_4H_4O_6$,0.1mol・$L^{-1}$NaOH,0.01%明胶 (b)0.25mol・$L^{-1}$$Na_2C_4H_4O_6$,2.0mol・$L^{-1}$NaOH
59	硫氰酸盐	1mol・L^{-1}KSCN
60		10mol・L^{-1}KSCN
61	氨基三乙醇	0.3mol・L^{-1}氨基三乙醇,0.1mol・L^{-1}NaOH
62①	乙腈	0.1mol・$L^{-1}$$Et_4NClO_4$②或 $NaClO_4$ 的乙腈溶液
63①	液氨	饱和(5.7mol・L^{-1})Bu_4NI③或 0.1mol・$L^{-1}$$KNO_3$ 的液氨[(−36.0±0.2)℃];在液氨中,相同温度下以 $Pb/Pb(NO_3)_2$(0.05mol・L^{-1})为参比电极。在饱和 Bu_4NI 中 Hg 池电位为+0.318V(vs. $Pb/Pb(NO_3)_2$)
64	乙二胺	在 23℃,0.1mol・$L^{-1}$$NaNO_3$ 的无水乙二胺,10^{-5}%的明胶为极大抑制剂

① 第 62～64 号支持电解质为非水溶剂。

② Et_4NClO_4 中 "Et" 为乙基，即 "CH_3—CH_2—"。

③ Bu_4NI 中 "Bu" 为 "正丁基" 即 "CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—"。

三、碱金属及碱土金属离子的极谱特性

表 7-7 是碱金属和碱土金属离子在下列介质中的极谱特性：

1. 0.1mol・L^{-1}的 $(CH_3)_4NCl$，$(CN_3)_4NOH$，$(C_2H_5)_4NCl$，$(C_2H_5)_4NOH$，$(C_4H_9)_4NOH$ 等的水溶液。

2. 乙腈，即 0.1mol・L^{-1} $(C_2H_5)_4NClO_4$ 在乙腈中。

3. 液氨，在（−36.0±0.2）℃时，饱和的（5.7mmol・L^{-1}） $(C_4H_9)_4NI$ 或饱和的（21mmol・L^{-1}）$(C_2H_5)_4NI$ 在液氨中，在这个介质中的半波电位指的是在−36 ℃的液氨中的 $Pb/Pb(NO_3)_2$（0.05mol・L^{-1}）电极的半波电位，所有其他的半波电位指的是在 25 ℃水溶液饱和甘汞电极的半波电位。

4. 乙二胺，0.1mol・L^{-1} $(C_2H_5)_4NNO_3$（或用于碱土金属离子的 0.1mol・$L^{-1}$$NaNO_3$）在 23 ℃的无水乙二胺中。

表 7-7　碱金属和碱土金属在各种支持电解质中的极谱特性

离子 ＼ 支持电解质	季铵盐(或碱)	乙腈	液氨	乙二胺
	$E_{1/2}$, I, n, $E_{3/4-1/4}$, 其他	$E_{1/2}$, I, n, $E_{3/4-1/4}$, 其他	$E_{1/2}$, I, n, $E_{3/4-1/4}$, 其他	$E_{1/2}$, I, n, $E_{3/4-1/4}$, 其他
Ba^{2+}	−1.92, 3.58, 2	−1.63, 5.37, 2, −42	−1.22, 4.94, 2, −34①	−1.76, 3.32, 2, −28
Be^{2+}	纯的 $BeCl_2$ 和 $BeSO_4$ 溶液: −1.8, —, 2, —, —, 氢前波	−1.6, 4.22, 2, 不可逆	—	无阳极、阴极波
Ca^{2+}	−2.22, —, [2], —, — Ba^{2+}或La^{3+}极大抑制	−1.82, 4.61, 2, −43	−1.64, 5.27, 2, −50①	−1.70, —, 2, 不可逆
Cs^+	−2.09, —, 1	—	−1.15, 4.08②, 1, −62	CsCl: −1.78, —, 1, −122 $CsNO_3$: −2.11, —, 1, −117
K^+	−2.14, —, 1 在 φ=50%乙醇中: −2.10, 1.70, 1	−1.94, 3.38, 1, −56	−1.24, 3.73②, 1, −53	$KClO_4$: −1.96, —, 1, −37
Li^+	−2.331 —, 1 在 φ=50%乙醇中: −2.31, 1.19, 1	−1.95, 2.56, 1, −65	−1.67, 3.45②, 1, −55	LiCl: −2.37, —, 1, −98
Mg^{2+}	−2.3, —, 2, —, 可逆波	−1.84, 3.82, 2, 不可逆	—	−1.76, —, 2, 不可逆
NH_4^+	−2.21, —, 1, —, — 电极反应产物是$(NH_4)(Hg)_x$	−1.83, 3.05, 1, −65	−1.37, —, 1, −53	NH_4Cl: −2.01, —, 1, −74
$N(CH_3)_4^+$	无阳极、阴极波	—	—	—
$N(C_2H_5)_4^+$	−2.67, —, 1	—	—	—
N(正-C_4H_9)$_4^+$	−2.57, —, 1	—	—	—
Na^+	−2.12, —, 1 在 φ=50%乙醇中: −2.07, 1.40, 1	−1.85, 3.19, 1, −57	−1.31, 3.71②, 1, −54	$NaClO_4$: −1.93, —, 1, −108 $NaNO_3$: −1.11, —, 1, −112
Ra^{2+}	−1.84, —, 2, —, 波形好	—	—	—
Rb^+	−2.03, —, 1	−1.95, 3.25, 1, −58	−1.21, 4.09②, 1, −58	RbCl: −2.07, —, 1, −110 $RbNO_3$: −1.82, —, 1, −110
Sr^{2+}	−2.11, 3.46, 2	−1.76, 5.43, 2, −69	−1.36, 5.48, 2, −80①	−1.64, —, 2, −28

① 在饱和$(C_2H_5)_4NI$中，$E_{3/4-1/4}$随浓度而变化。

② 1mmol·L^{-1}碱金属离子在饱和的$(C_4H_9)_4NI$中的扩散电流常数I，可能包含迁移电流。

四、非金属元素及化合物的极谱特性

表 7-8 第一栏是按非金属元素的英文字母顺序排列，如果元素有两个或多于两个离子或化合物时，是按元素氧化值的增加顺序排列的。第二栏列出了支持电解质的成分。第三栏摘录了常用的极谱特性数据。

表 7-8 非金属元素的离子和化合物的极谱特性

被测物质	支持电解质	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他
BH_4^-	在 pH=9 或大于 9 的缓冲液或在过量的 NaOH 溶液中	①,	−26.0,	−8,		不可逆，波形好，电极反应产物：BO_2^-
Br^-	$1mmol \cdot L^{-1}Br^-$ 在 $0.1mol \cdot L^{-1}KNO_3$ 中	(+0.12),	—,	−1,	—,	波形好，电极反应产物：Hg_2Br_2
	$1mmol \cdot L^{-1}Br^-$ 在 $0.1mol \cdot L^{-1}NaClO_3$ 或 $(CH_3)CN$ 中	阳极去极化电位=−0.35V				
BrO_3^-	$0.1mol \cdot L^{-1}BaCl_2$ 或 $CaCl_2$	−1.53,	—,	6,		不可逆，波形好
	$0.1mol \cdot L^{-1}KCl$	−1.8,	—,	6,		不可逆，波形好
	$0.1mol \cdot L^{-1}KCl$，$(0.001 \sim 0.1)mol \cdot L^{-1}LaCl_3$	−0.82,	—,	6,		不可逆，波形好
	$0.1mol \cdot L^{-1}H_2SO_4$，$0.2mol \cdot L^{-1}KNO_3$	−0.41,	—,	6,		不可逆，波形好
CN^-	$1mmol \cdot L^{-1}CN^-$ 在 $0.1mol \cdot L^{-1}KOH$ 中	(−0.36),	−3.0,	−1,	—,	电极反应产物：$Hg(CN)_2$
CNO^-	稀的 KOH 或 NaOH	无阳极，阴极波				
C_2N_2	$0.1mol \cdot L^{-1}NaAc$	−1.2,	—,	2,	—,	电极反应产物：CN^-
CO_2	$0.1mol \cdot L^{-1}(CH_3)_4NBr$	−2.16,	—,	2,		不可逆，波形差，电极反应产物：甲酸
$C_2O_6^{2-}$	在稀的 KCl 或 NaOH 中	>0,	—,	2,	—,	电极反应产物：CO_3^{2-}
Cl^-	$1mmol \cdot L^{-1}Cl^-$ 在 $0.1mol \cdot L^{-1}KNO_3$ 中	(+25),	—,	−1,	—,	电极反应产物：Hg_2Cl_2
	$1mmol \cdot L^{-1}Cl^-$ 在 $0.1mol \cdot L^{-1}NaClO_4$ 或 CH_3CN 中	阳极去极化电位=−0.25V				
ClO^-	中性，$0.5mol \cdot L^{-1}K_2SO_4$	+0.08,	—,	2,		不可逆，波形好，电极反应产物：Cl^-
ClO_2^-	$1mol \cdot L^{-1}KCl$，$0.05mol \cdot L^{-1}LaCl_3$	−1.02,	—,	4,		不可逆，波形好，电极反应产物：Cl^-
	$1mol \cdot L^{-1}NaOH$	−1.0,	—,	4,		不可逆，—，电极反应产物：Cl^-
ClO_3^-	中性或碱性介质	无阳极或阴极波				
	$10mmol \cdot L^{-1}Ti(Ⅳ)$，$0.2mol \cdot L^{-1}$ 草酸，$0.4mol \cdot L^{-1}H_2SO_4$，$0.25mol \cdot L^{-1}Na_2SO_4$，0.01%明胶	[约−0.3]，—，6+Ti 还原，—，波形好，ClO_3^- 催化还原，Ti(Ⅳ)的浓度在$(1 \sim 15)mmol \cdot L^{-1}$之间，催化电流与 ClO_3^- 的浓度成比例				
ClO_3^-	$>2mol \cdot L^{-1}HCl$	化学反应产物：Cl_2，$E_{1/2}>0$，D(氯的挥发)				
	$3mol \cdot L^{-1}HCl + 0.05mol \cdot L^{-1}Fe^{2+}$	化学反应产物，Fe^{3+}：				
		>0,	8.77,	6,	—,	波形好，用于$[(0.001 \sim 5)mmol \cdot L^{-1}]ClO_3^-$ 的测定
ClO_4^-	在所有支持电解质中	无阳极，阴极波				
F^-	在所有支持电解质中	无阳极，阴极波				
I^-	$1mmol \cdot L^{-1}I^-$ 在 $0.1mol \cdot L^{-1}KNO_3$ 中	(−0.03),	—,	−1,	—,	电极反应产物：Hg_2I_2
	$1mmol \cdot L^{-1}I^-$ 在 $0.1mol \cdot L^{-1}NaClO_4$ 或 $(CH_3)CN$ 中	阳极去极电位=−0.45V				
IO^-	$4mol \cdot L^{-1}KOH$，$0.05mol \cdot L^{-1}KI$	>0，波高减小（化学反应产物 IO_3^-，在−1.15V 得到 IO_3^- 波）				
IO_3^-	$1mol \cdot L^{-1}KNO_3$	±0.00,	—,	6,		不可逆，波形好
	$0.1mol \cdot L^{-1}KCl + 0.1mol \cdot L^{-1}HCl$ 或 $0.2mol \cdot L^{-1}Na_3PO_4$，pH7	—,	12.04,	6,		不可逆，波形好

续表

被测物质	支持电解质	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其 他
IO_3^-	(0.1～0.5)mol・L^{-1}的缓冲液，其pH值：					
	3.2(邻苯二甲酸盐)	−0.31，	—，	6		
	4.9(乙酸盐)	−0.50，	—，	6		
	6.4(磷酸盐)	−0.79，	—，	6		
	9.2(硼砂)	−1.20，	—，	6		
	13(NaOH)	−1.21，	—，	6		
IO_4^-	1mol・$L^{-1}H_2SO_4$，0.16mol・$L^{-1}K_2SO_4$	>0，	—，	2，	—，	电极反应产物：IO_3^-；
		−0.12，	—，	6，	—，	电极反应产物：I^-
	0.2mol・L^{-1}硼砂缓冲液，pH10，0.08%百里酚	+0.02，	—，	2，	—，	电极反应产物：IO_3^-；
		−0.12，	—，	6，	—，	电极反应产物：I^-
NR_4^+	见表6-7					
N_2H_4	4mol・L^{-1}NaOH	(−0.334)，	−6.9，	−4，	+55，	波形好，电极反应产物：N_2
	稀的磷酸盐，硼砂或NaOH溶液，pH＝9～13	②，	—，	−4，	—	
NH_2OH	0.1mol・L^{-1}KCl，NH_4Cl或酒石酸	无阳极，阴极波				
	1mol・L^{-1}NaOH	(−0.43)，	—，	−2，		不可逆、波形好，电极反应产物：$N_2O_2^{2-}$［电极反应产物：N_2?］
N_3^-	1mmol・$L^{-1}N_3^-$在0.1mol・$L^{-1}KNO_3$中	(+0.25)，	—，	−1，	—，	电极反应产物：$Hg_2(N_3)_2$
NO	稀盐酸	−0.9				
HNO_2	0.1mol・$L^{-1}H_2SO_4$，0.2mol・$L^{-1}Na_2SO_4$	−0.98				
	(0.05～0.2)mmol・$L^{-1}UO_2(Ac)_2$在0.1mol・L^{-1}KCl，0.01mol・L^{-1}HCl中	−1.0，	7.45，	—，	—，	波形好
NO_3^-	0.1mol・$L^{-1}CeCl_3$	−1.60，				扩散电流常数随浓度变化，—，波很陡，波形好
	0.04mol・$L^{-1}LaCl_3$	−1.58，	—，	—，		波很陡，波形好，在恒定pH，电极反应产物：NH_4^+＋NH_2OH
	0.2mmol・$L^{-1}UO_2(Ac)_2$在0.1mol・L^{-1}KCl，0.01mol・L^{-1}HCl中	−1.0，	13.8，	(NO_3^-的催化还原，生成电极反应产物：NH_2OH(75%)＋其他产物)—，波形好		
OH^-	1mmol・$L^{-1}OH^-$在0.1mol・$L^{-1}KNO_3$中	(+0.08)，	—，	−1，	—，—	电极反应产物：HgO
	1mmol・$L^{-1}OH^-$在0.1mol・$L^{-1}NaClO$或CH_3CN中	阳极去极电位＝−0.90V				
H_2O_2	磷酸盐-柠檬酸盐缓冲剂pH7	(+0.18)，	—，	−2，	—，	波形好，电极反应产物：O_2
		−1.0，	—，	2，	—，	波形好，电极反应产物：H_2O
	0.1mol・L^{-1}NaOH	(−0.18)，	—，	−2，	+28，	电极反应产物：O_2
		−1.0，	—，	2，		不可逆，波形好，电极反应产物：H_2O
O_2	0.1mol・L^{-1}KCl，KNO_3或许多其他常见支持电解质	−0.05，	6.22，	2，		轻微不可逆，波形好，明胶
		−0.9，	6.1，	2，		不可逆，波形好
	12mol・L^{-1}HCl	>0，	—，	2，	—，	波形差
		−0.7，	—，	2，		不可逆，波形差
	7.3mol・$L^{-1}H_3PO_4$	−0.23，	—，	2；		
		−0.64，	—，	2		
	0.1mol・L^{-1}NaOH	−0.18，	—，	2，	−28?，	波形好，明胶，
		−1.0，	—，	2，		不可逆，波形好

续表

被测物质	支持电解质	$E_{1/2}$	I	n	$E_{3/4-1/4}$	其他
$S^{=}$	1mmol・$L^{-1}S^{2-}$在0.1mol・L^{-1}KOH或NaOH中	(−0.76)	(?)，—，	−2，	—，—	电极反应产物：Hg_2S
S	1.1mol・L^{-1}吡啶+0.06mol・L^{-1}吡啶盐酸在CH_3OH中	−0.50，	5.69，	2，	—，	波形好，电极反应产物Hg_2S
SCN^-	1mmol・$L^{-1}SCN^-$在0.1mol・$L^{-1}KNO_3$中	(+0.18)，	—，	−1，	—，	电极反应产物$Hg_2(SCN)_2$
	1mmol・$L^{-1}SCN^-$在0.1mol・$L^{-1}NaClO_4$或CH_3CN中	阳极去极电位＝−0.10V　I＝−2.63				
$S_2O_3^{2-}$	1mmol・$L^{-1}S_2O_3^{2-}$在0.1mol・$L^{-1}KNO_3$中	(−0.14)，	—，	−1，	—，	电极反应产物$Hg(S_2O_3)_2^{2-}$
$S_4O_6^{2-}$	PO_4^{3-}溶液，pH＝1～8，0.001%喹啉	−0.26，	—，	—，		不可逆
$S_2O_4^{2-}$	1mol・L^{-1} NH_3，0.5mol・L^{-1} $(NH_4)_2HPO_4$，0.01%明胶	(−0.43)，	−4.09，	−4，	—，	电极反应产物SO_3^{2-}
$SO_2(HSO_3^-$，$SO_3^{2-})$	0.1mol・L^{-1}HCl或HNO_3	−0.37，	5.49，	2，	—，	波形好，电极反应产物H_2SO_4
	邻苯二甲酸氢盐缓冲液，pH3.0	−0.48				
	乙酸盐缓冲液，pH3.6	−0.54				
	0.05mol・L^{-1}磷酸盐缓冲液pH6.0含有0.1mol・$L^{-1}KNO_3$	−0.68，	—，	1，		不可逆，电极反应产物$S_2O_4^{2-}$；
		−1.23，	—，	1，		不可逆，电极反应产物$S_2O_3^{2-}$
	1mmol・$L^{-1}SO_3^{2-}$在0.1mol・$L^{-1}KNO_3$中	(+0.01)，	—，	−1，	—，	电极反应产物$Hg(SO_3)_2^{2-}$，在中性或碱性溶液中无阴极波
$S_2O_6^{2-}$	0.1mol・L^{-1}HCl或0.05mol・$L^{-1}BaCl_2$	无阳极、阴极波				
SO_4^{2-}	所有支持电解质	无阳极、阴极波				
$S_2O_3^{2-}$	稀KCl或许多其他常见支持电解质	>0，	—，	2，	—，	电极反应产物SO_4^{2-}，在−1V周围有一个宽的极小

① 半波电位$E_{1/2}$/V＝+0.105−0.013pH，是一个阳极波。

② $E_{1/2}$/V＝+0.590−0.0628pH，是阳极波。

五、元素及化合物的半波电位[10]

表7-9是无机去极剂的半波电位，列出了在滴汞电极上具有可逆性能的去极剂的半波电位值，表中被测元素按元素符号英文字母的顺序排列。对于其他一些去极剂只列出在常用介质中的半波电位值。

“去极剂”一栏中列出在溶液中可能存在的质点形态。在尚未知道哪一个溶液组分与活性离子结合时，用Me^a（X）表示，a代表离子的原子价态。若已知那一个溶液组分与活性离子结合，但并不知道是怎样的形态，则用Me^a（K）标明，符号K表示一般络合剂的缩写。

“溶液组成”一栏中尽可能列出全部测定时的实验条件，对每一个去极剂，溶液组分是由最惰性的（如ClO_4^-）依取极倾向逐步增加的次序排列。缓冲溶液，仅列出相应盐的浓度和pH值。

“反应”一栏中列出相当于生成相应波的原子（或离子）价态转换，原子（或离子）价态的变化与形成电活性的中心质点（原子或离子）有关。

“$E_{1/2}$”一栏中列出在常温下（20～25℃）对饱和甘汞电极（SCE）的半波电位值。如果原子价态的转换相同，由于去极剂（或产物）具有不同的形态而产生数个波时，其相应的半波电位值用花括号连结。原子价态逐级转换的半波电位值，分别按次序列出。

表 7-9　无机离子及化合物的半波电位

元素	去极剂[①③]	溶液组成[②]	反应[③]	$E_{1/2}/V$[④]	备注
Ag	Ag^+	在所有溶液中从 Hg 溶解起 Ag^+ 已淀积	1→0	↑	阴极波
Al	$Al^{3+}\cdot aq$	$0.2mol\cdot L^{-1}Li_2SO_4, 5\times10^{-3}mol\cdot L^{-1}H_2SO_4$	3→0(?)	−1.64	阴极波
As	$As^{V}Cl_x^{(5-x)+}$(?)	$11.5mol\cdot L^{-1}KCl$	5→0(?)	↑	阴极波
			0→(−3)	−0.5	
	$As^{III}O_2^-$(?)	$1mol\cdot L^{-1}H_2SO_4$,0.01%明胶	3→0	−0.7	阴极波
			0→(−3)	−1.0	阴极波
		$1mol\cdot L^{-1}HCl$	3→0	−0.43	阴极波
			0→(−3)	(−0.6)	极大
		$0.5mol\cdot L^{-1}KOH$	3→5	−0.26	阳极波
Au	$Au(OH)_4^-$	$2mol\cdot L^{-1}NaOH$;KOH;LiOH	3→1	↑ −0.48 }	阴极波[⑤]
	$Au(乙二胺)_2^{3+}$	$1mol\cdot L^{-1}$乙二胺-酒石酸盐,pH5.7	3→0	−0.08	阴极波
	$Au(CN)_4^-$	$0.1mol\cdot L^{-1}KCN$	3→1	↑	阴极波
			1→0	−1.4	阴极波
	$Au(CN)_2^-$	$0.1mol\cdot L^{-1}KCN$	1→0	−1.4	阴极波
Ba	$Ba^{2+}\cdot aq$	$(C_2H_5)_4NI$	2→0	−1.94	阴极波
Be	$Be^{2+}\cdot aq$	(?)	(?)	−1.8	阴极波
Bi	BiO^+	$1mol\cdot L^{-1}HNO_3$,0.01%明胶	3→0	−0.01	阴极波
		$1mol\cdot L^{-1}HCl$,0.01%明胶	3→0	−0.09	阴极可逆波
		$0.5mol\cdot L^{-1}Ac^-$,氨三乙酸,pH4.6	3→0	−0.32	阴极波
		$0.5mol\cdot L^{-1}Ac^-$,EDTA,pH4.6	3→0	−0.63	阴极波
Br	$HBrO_3$	BR 缓冲溶液,pH2.0	5→(−1)	−0.60	阴极波
		BR 缓冲溶液,pH4.7	5→(−1)	−1.16	阴极波
	BrO_3^-	$0.1mol\cdot L^{-1}KCl$	5→(−1)	−1.78	阴极波
		$0.1mol\cdot L^{-1}CaCl_2$	5→(−1)	−1.51	阴极波
		$0.1mol\cdot L^{-1}BaCl_2$	5→(−1)	−1.55	阴极波
		$0.07mol\cdot L^{-1}KCl, 0.22mol\cdot L^{-1}LaCl_3, 4\times10^{-3}mol\cdot L^{-1}HCl$	—	−1.1[⑥]	—
Ca	$Ca^{2+}\cdot aq$	$(CH_3)_4NCl$	2→0	−2.22	阴极波
		$(CH_3)_4NCl$,80%乙醇	2→0	−2.1	阴极波
Cd	$Cd^{2+}\cdot aq$	$1mol\cdot L^{-1}HClO_4$,0.01%明胶	2→0	−0.62	阴极波
		$1mol\cdot L^{-1}HNO_3$,0.01%明胶	2→0	−0.59	阴极可逆波
		$0.1mol\cdot L^{-1}KNO_3$	2→0	−0.578	阴极可逆波
		$0.5mol\cdot L^{-1}H_2SO_4$	2→0	−0.59	阴极波
		$0.4mol\cdot L^{-1}Ac^-$pH4.7	2→0	−0.61	阴极波
	$Cd(Cl)_x^{(2-x)+}$	$0.1mol\cdot L^{-1}KCl$,0.01%明胶	2→0	−0.600	阴极可逆波
		$4mol\cdot L^{-1}NaCl$	2→0	−0.69	阴极可逆波
	$Cd(Br)_x^{(2-x)+}$	$0.5mol\cdot L^{-1}KBr$	2→0	−0.65	阴极可逆波
		$3mol\cdot L^{-1}KBr$	2→0	−0.70	阴极可逆波
	CdI_4^{2-}	$0.1mol\cdot L^{-1}KI$	2→0	−0.65	阴极可逆波
		$3mol\cdot L^{-1}KI$	2→0	−0.80	阴极可逆波
	$Cd(SCN)_x^{(2-x)+}$	$KNO_3, 0.1mol\cdot L^{-1}KSCN, I=2mol\cdot L^{-1}$	2→0	−0.58	阴极波
		$2mol\cdot L^{-1}KSCN$	2→0	−0.664	阴极波
	$Cd(S_2O_3)_3^{4-}$	$0.1mol\cdot L^{-1}KNO_3, 1mol\cdot L^{-1}Na_2S_2O_3$,0.01%明胶	2→0	−0.78	阴极波
	$Cd(NH_3)_4^{2+}$	$0.1mol\cdot L^{-1}NH_4NO_3, 0.1mol\cdot L^{-1}NH_3$	2→0	−0.674	阴极可逆波
		$1mol\cdot L^{-1}NH_4Cl, 1mol\cdot L^{-1}NH_3$	2→0	−0.81	阴极波
	Cd^{I}(K)	$0.4mol\cdot L^{-1}Ac^-, 0.1mol\cdot L^{-1}$氨基三乙酸	2→0	−0.87	阴极波

续表

元素	去极剂①③	溶液组成②	反应③	$E_{1/2}$/V④	备注
Cd	$Cd(CN)_4^{2-}$	0.1mol·$L^{-1}KNO_3$,1mol·$L^{-1}KCN$,0.01%明胶	2→0	−1.16	阴极波
Ce	Ce^{4+}·aq	H_2SO_4	4→3	↑	阴极波
	Ce^{N}(乙二胺)$_x$	0.1mol·L^{-1}乙二胺	4→3	−0.71	阴极波
Cl	$NaClO_2$	0.05mol·$L^{-1}Na_2SO_4$,NaOH,pH12.5	3→(−1)	−1.02	阴极波
Co	$[Co(NH_3)_6]^{3+}$	0.1mol·$L^{-1}NaClO_4$	3→2	−0.25	阴极波
			2→0	−1.23	阴极波
		1mol·$L^{-1}HNO_3$	3→2	−0.28	阴极波
		1mol·$L^{-1}H_2SO_4$	3→2	−0.38	阴极波
		0.1mol·$L^{-1}K_2SO_4$	3→2	−0.46	阴极波
			2→0	−1.23	阴极波
		1mol·$L^{-1}HCl$	3→2	−0.22	阴极波
(Co)	($[Co(NH_3)_6]^{3+}$)	1mol·$L^{-1}KCl$	3→2	−0.20	阴极波
		0.5mol·$L^{-1}NaOH$	3→2	−0.35	阴极波
		7mol·$L^{-1}NH_3$,2mol·$L^{-1}NH_4NO_3$	3→2	−0.29	阴极波
	[Co(乙二胺)$_3$]$^{3+}$	0.1mol·L^{-1}乙二胺	3→2	−0.45	阴极可逆波
	$[Co(CN)_5H_2O]^{2-}$	1mol·$L^{-1}KCN$	3→1	−1.45	阴极波
	Co^{2+}·aq	0.05mol·$L^{-1}K_2SO_4$	2→0	−1.21	阴极波
		0.5mol·$L^{-1}K_2SO_4$	2→0	−1.43	阴极波
	$CoCl_x^{(2-x)+}$	5mol·$L^{-1}CaCl_2$	2→0	−0.82	阴极波
	$Co(NH_3)_6^{2+}$	4mol·$L^{-1}NH_3$,0.05mol·$L^{-1}NH_4Cl$	2→0	−1.45	阴极波
	$[Co(NH_3)_5H_2O]^{2+}$	1.25mol·$L^{-1}NH_3$,1mol·$L^{-1}NH_4Cl$	2→0	−1.40	阴极波
	$Co(C_5H_5N)_x^{2+}$	0.03mol·L^{-1}吡啶,0.25mol·$L^{-1}KCl$	2→0	−1.02	阴极波
Cr	$Cr_2O_7^{2-}$	1mol·$L^{-1}H_2SO_4$	6→3	↑	阴极波
		1mol·$L^{-1}KCl$	6→3	−0.28 −0.96 }	阴极波
			3→2	−1.50	阴极波
			2→0	−1.70	阴极波
		1mol·$L^{-1}KOH$	6→3	−1.03	阴极波
		0.1mol·$L^{-1}NH_3$,0.1mol·$L^{-1}NH_4Cl$	6→3	−0.46	阴极波
	$Cr(H_2O)_6^{3+}$	1mol·$L^{-1}K_2SO_4$	3→2	−1.03	阴极波
			2→0	−1.63	阴极波
	$[CrCl_5]^3$	10mol·$L^{-1}CaCl_2$	3→2	−0.51	阴极可逆波
	$[Cr(NH_3)_x]^{3+}$	1mol·$L^{-1}NH_3$,1mol·$L^{-1}NH_4Cl$,0.005%明胶	3→2	−1.42	阴极波
	$Cr(C_5H_5N)_x^{3+}$	0.1mol·L^{-1}吡啶,0.1mol·$L^{-1}C_5H_5N$·HCl	3→2	−0.95	阴极波
	$Cr(CN)_6^3$	1mol·$L^{-1}KCN$	3→2	−1.38	阴极可逆波
	Cr^{2+}	0.05mol·$L^{-1}Na_2SO_4$	2→3	−0.58	阳极波
	$Cr(NH_3)_x^{2+}$	5mol·$L^{-1}NH_4Cl$,0.1mol·$L^{-1}NH_3$	2→3	−0.85	阳极波
Cs	Cs^+·aq	0.1mol·$L^{-1}(CH_3)_4NOH$	1→0	−2.09	阴极可逆波
Cu	Cu^{2+}·aq	0.5mol·$L^{-1}H_2SO_4$,0.01%明胶	2→0	0.00	阴极可逆波
	$[CuCl_x]^{(2-x)+}$	1mol·$L^{-1}KCl$	2→1	↑	阴极波
			1→0	−0.23	阴极波
(Cu)	$[Cu(SCN)_x]^{(2-x)+}$	0.1mol·$L^{-1}KSCN$	2→1	−0.02	阴极波
			1→0	−0.39	阴极波
		1mol·$L^{-1}KSCN$	2→0	−0.62	阴极波
	$[Cu(C_2O_4)_2]^{2-}$	1.0mol·$L^{-1}K_2C_2O_4$,pH=5.7~10	2→0	−0.27	阴极波
	Cu^{I}·$N(CH_2CO_2)_3$	0.5mol·$L^{-1}Ac^-$,pH4.6,氨基三乙酸	2→0	−0.16	阴极波
	$Cu(NH_2)_2^+$	0.25mol·L^{-1}EDTA,pH5.0	2→0	−0.320	阴极波

续表

元素	去极剂①③	溶液组成②	反应③	$E_{1/2}$/V④	备注
(Cu)	$Cu(NH_3)^{2+}$	1mol·$L^{-1}NH_3$,1mol·$L^{-1}NH_4Cl$	1→2	−0.25	阳极可逆波
			1→0	−0.54	阴极可逆波
Dy	Dy^{3+}·aq		3→(0)(?)	−1.85	阴极波
Er	Er^{3+}·aq	?	3→0(?)	−1.85	阴极波
Eu	Eu^{3+}·aq	1.75mol·$L^{-1}HClO_4$	3→2	−0.76	阴极波
		0.2mol·$L^{-1}KCl$	3→2	−0.72	阴极波
	$Eu^{Ⅲ}$·EDTA	1mol·L^{-1}EDTA,pH=6~8	3→2	−1.22	阴极可逆波
	Eu^{2+}·aq	1.75mol·$L^{-1}HClO_4$	2→3	−0.46	阳极波
		0.2mol·$L^{-1}KCl$	2→3	−0.54	阳极波
Fe	$Fe^{Ⅲ}$·(Cl)	1~8mol·$L^{-1}HCl$	3→2	↑	阴极波
	$[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$	0.2mol·$L^{-1}Na_2C_2O_4$,pH=3.7~5.25	3→2	−0.24	阴极可逆波
	$[Fe(C_4H_4O_6)_3]^{3-}$	0.5mol·$L^{-1}Na_2C_4H_4O_6$,pH5.8	3→2	−0.17	阴极可逆波
			2→0	−1.50	阴极波
	$[Fe(C_7H_4O_6S)_3]$	0.5mol·L^{-1}硼酸盐,0.01mol·L^{-1}磺基水杨酸,$NaClO_4$,I=1mol·L^{-1}	3→2	−0.56	阴极可逆波
			2→0	−1.30	阴极波
	$Fe(K)_3^{2+}$	4mol·$L^{-1}NaOH$,1mol·$L^{-1}NaCl$,0.25mol·L^{-1}氨三乙醇($N(CH_2CH_2OH)_3$)	3→2	−1.00	阴极可逆波
	$Fe[N(CH_2COO)_3]$	0.4mol·$L^{-1}Ac^-$,pH4.6,氨基三乙酸	3→2	+0.03	阴极波
	$Fe^{Ⅲ}$·EDTA	0.04mol·L^{-1}EDTA,$HClO_4$+$NaClO_4$,I=0.15mol·L^{-1},当:pH2	3→2	−0.05	阴极可逆波
		pH7	3→2	−0.15	阴极可逆波
	$[Fe(CN)_6]^{3-}$	0.1mol·$L^{-1}H_2SO_4$	3→2	+0.24	阴极可逆波
	$[Fe(C_2H_5)_2]^+$	0.1mol·$L^{-1}HClO_4$	3→2	+0.16	阴极可逆波
	Fe^{2+}·aq	1mol·$L^{-1}NaClO_4$	2→0	−1.43	阴极波
		1mol·$L^{-1}BaCl_2$;1mol·$L^{-1}KCl$	2→0	−1.3	阴极波
(Fe)	$Fe^{Ⅱ}(X)$	1mol·$L^{-1}NH_3$,1mol·$L^{-1}NH_4Cl$	2→0	−1.52	阴极波
	$Fe(CO)_5$	0.4mol·$L^{-1}(CH_3)_4NCl$,乙醇	0→(−2)	−1.6	阴极波
Ga	Ga^{3+}·aq	0.1mol·$L^{-1}KNO_3$	3→0	−1.12	阴极波
	$[GaF_6]^{3-}$	0.1mol·$L^{-1}NaF$	3→0	−1.42	阴极波
	$[Ga(NH_3)_x]^{3+}$	1mol·$L^{-1}NH_3$,1mol·$L^{-1}NH_4Cl$	3→0	−1.58	阴极波
Gd	Gd^{3+}·aq	0.1mol·$L^{-1}LiCl$,0.01%明胶,8×10^{-4}mol·$L^{-1}Gd^{3+}$	3→0(?)	−1.74	阴极波
Ge	$Ge^{Ⅳ}(X)$	0.1mol·$L^{-1}NH_3$、0.1mol·$L^{-1}NH_4Cl$	4→0	−1.4 } −1.7 }	阴极波
	$Ge^{Ⅳ}(K)$	0.2mol·L^{-1}EDTA,pH=6~8	4→0	−1.3	阴极波
	$Ge^{Ⅱ}Cl_x^{(2-x)+}$	0.55mol·$L^{-1}HCl$,2.4×10^{-3}mol·$L^{-1}Ge^{2+}$	2→0	−0.42	阴极波
	$Ge^{Ⅱ}$	4mol·$L^{-1}H_2SO_4$	2→4	−0.10	阴极波
H	H_3O^+	0.1mol·$L^{-1}KCl$;0.1mol·$L^{-1}KClO_3$	1→0	−1.58	阴极波
Hg	Hg^+,Hg^{2+}	自由离子不产生分开的波	—	—	—
	Hg^{2+}的络合物:				
	$Hg(OH)_2$	0.1mol·$L^{-1}KNO_3$,1×10^{-3}mol·L^{-1}NaOH	0→2	+0.08	阳极波
	$Hg(SCN)_2$	0.1mol·$L^{-1}KNO_3$,1×10^{-3}mol·L^{-1}KSCN	0→2	+0.18	阳极波
	Hg EDTA	Ac^- pH 4.65,8×10^{-4}mol·L^{-1}Hg EDTA	2→0	+0.160	阴极可逆波
		Ac^- pH4.65,8×10^{-4}mol·L^{-1} EDTA	0→2	+0.162	阳极可逆波
	$Hg(CN)_2$	0.1mol·$L^{-1}KCl$,2×10^{-4}mol·$L^{-1}Hg(CN)_2$,0.1mol·$L^{-1}NaOH$	2→0	−0.32	阴极波

续表

元素	去极剂①③	溶液组成②	反应③	$E_{1/2}$/V④	备注
Hg	$Hg(CN)_2$	0.1mol・L^{-1}NaOH，5×10^{-4}mol・L^{-1} KCN	0→2	−0.45④	阳极波
	$[Hg(SO_3)_2]^{2-}$	0.1mol・$L^{-1}KNO_3$，2×10^{-3}mol・L^{-1} Na_2SO_3	0→2	−0.02	阳极波
	Hg_2^{2+}(Hg^{2+}) 1×10^{-3} mol・L^{-1}阴离子沉淀				
	Hg_2Cl_2	0.1mol・L^{-1} Na_2SO_4，1×10^{-3}mol・$L^{-1}H_2SO_4$	0→1	+0.268	阳极波
	Hg_2Br_2	0.1mol・$L^{-1}K_2SO_4$	0→1	+0.17	阳极波
	Hg_2I_2	0.1mol・$L^{-1}KNO_3$	0→1	−0.03	阳极波
	$Hg_2(N_3)_2$	0.1mol・$L^{-1}K_2SO_4$	0→1	+0.27	阳极波
	HgS	2mol・L^{-1}NaOH	0→2	−0.79	阳极波
	HgS	NaOH，pH12	0→2	−0.94	阳极波
Ho	Ho^{3+}・aq	?	3→0	−1.85	阴极波
I	IO_4^-	在所有介质中	7→5	↑⑦	阴极波
			5→(−1)	参看 IO_3^-	阴极波
	HIO_3	BR 缓冲溶液 pH4.36	5→(−1)	−0.45	阴极波
	IO_3^-	0.2mol・$L^{-1}KNO_3$；0.2mol・L^{-1}KCl	5→(−1)	−1.23	阴极波
		0.1mol・L^{-1}KCl，0.1mol・L^{-1}NaOH	5→(−1)	−1.21	阴极波
		0.2mol・$L^{-1}CaCl_2$	5→(−1)	−0.98	阴极波
		0.1mol・L^{-1}KCl，0.1mol・$L^{-1}LaCl_3$	5→(−1)	−0.38⑧	阴极波
In	In^{3+}・aq	$HClO_4$；H_2SO_4；HNO_3	3→0	−1.0	阴极波
	$[InCl_x]^{(3-x)+}$	1mol・L^{-1}KCl	3→0	−0.61	阴极可逆波
	$[InBr_x]^{(3-x)+}$	1mol・L^{-1}KBr	3→0	−0.579	阴极波
	$[InI_x]^{(3-x)+}$	1mol・L^{-1}KI	3→0	−0.56	阴极波
Ir	Ir^{N}(F)	0.5mol・$L^{-1}Na_2F_2$，0.01%明胶	4→?	−1.4	阴极波
K	K・aq	0.1mol・$L^{-1}(CH_3)_4NCl$；0.1mol・L^{-1} $(CH_3)_4NOH$	1→0	−2.128	阴极可逆波
La	La^{3+}	0.01mol・$L^{-1}La_2(SO_4)_3$	3→0	−1.9	阴极波
Li	Li^+・aq	0.1mol・$L^{-1}(CH_3)_4NCl$；0.1mol・L^{-1} $(CH_3)_4NOH$	1→0	−2.34	阴极波
Lu	Lu^{3+}・aq	?	3→0(?)	−1.8	阴极波
Mg	Mg^{2+}・aq	$(CH_3)_4NCl$	2→0	−2.2	阴极波
Mn	$Mn^{Ⅲ}$(K)	1mol・L^{-1}NaCl，4mol・L^{-1}NaOH，0.2mol・$L^{-1}N(CH_2CH_2OH)_3$	3→2	−0.45	阴极可逆波
		0.2mol・$L^{-1}NH_3$，0.2mol・L^{-1} NH_4Cl，0.05mol・L^{-1}试钛灵	3→2	−0.33	阴极可逆波
	$[Mn(CN)_6]^{3-}$	1.5mol・L^{-1}KCN	3→2	↑	阴极波
			2→0	−1.4	阴极波
	Mn^{2+}・aq	1mol・L^{-1}NaOH	2→0	−1.7	阴极波
		0.1mol・L^{-1}KCl	2→0	−1.48	阴极波
	$Mn^{Ⅰ}$(Cl)(?)	6mol・L^{-1}LiCl	2→0	−1.39	阴极波
	$Mn^{Ⅰ}$	0.1mol・L^{-1}KSCN	2→0	−1.50	阴极波
	$Mn(C_4H_4O_6)$	2mol・L^{-1}NaOH，5%$KNaC_4H_4O_6$	2→0	−1.70	阴极波
			2→3	−0.40	阳极波
	$Mn^{Ⅰ}$	1mol・$L^{-1}NH_3$，1mol・$L^{-1}NH_4Cl$，0.005%明胶	2→0	−1.65	阴极波
Mo	MoO_4^-	0.5mol・$L^{-1}H_2SO_4$	6→5	−0.29	阴极波
			5→3	−0.84	阴极波
		1mol・L^{-1}HCl	6→5	−0.14	阴极波

续表

元素	去极剂[1][3]	溶液组成[2]	反应[3]	$E_{1/2}/V$[4]	备注
Mo			5→3	−0.53	阴极波
	Mo^{IV}(?)	0.8mol·L^{-1}HCl	4→(?)	−0.15	阳极波
	Mo^{III}(?)	0.8mol·L^{-1}HCl	3→(?)	−0.15	阳极波
N	NO_3^-	0.1mol·$L^{-1}(CH_3)_4NCl$	5→(?)	−2.1[8]	阴极波
		0.1mol·$L^{-1}CaCl_2$		−1.74	阴极波
		0.1mol·$L^{-1}CeCl_3$		−1.2	阴极波
		0.1mol·$L^{-1}LaCl_3$		−1.2[8]	阴极波
	HNO_2	0.1mol·L^{-1}HCl,0.2mol·L^{-1}NaCl	3→(?)	−0.96	阴极波
		0.1mol·$L^{-1}LaCl_3$	3→(?)	−1.2[8]	阴极波
	NO	1mol·L^{-1}KCl,0.1mol·L^{-1}HCl	(?)	−0.5	阴极波
			(?)	−1.1	阴极波
	NH_2OH	索楞逊(Sörensen)缓冲溶液:pH 9	(−1)→1	+0.04	阳极波
		pH 12		−0.21	阳极波
		BR 缓冲液: pH 4	(−1)→(−3)	−1.45	阴极波
		pH 9		−1.7	阴极波
	NH_2NH_2	1mol·L^{-1}NaOH,3mol·L^{-1}NaCl	(−2)→0	−0.29	阳极波
	NH_4^+	0.1mol·$L^{-1}(CH_3)_4NCl$	$NH_4^+→NH_4$	−2.03	阴极波
		0.05mol·$L^{-1}(CH_3)_4NOH$		−2.22	阴极波
Na	Na^+·aq	0.1mol·$L^{-1}(CH_3)_4NCl$;0.1mol·L^{-1} $(CH_3)_4NOH$	1→0	−2.104	阴极可逆波
Nb	NbO^{3+}	0.1mol·L^{-1}KCl,pH2.6	5→?	−1.3	阴极波
	$NbCl_6^-$	12mol·L^{-1}HCl	5→4	−0.46	阴极可逆波
	$[NbCl_4·K]^-$	11.4mol·L^{-1}HCl,5%乙二醇	5→4	−0.42	阴极可逆波
	Nb^{V}·K	0.1mol·L^{-1}EDTA,pH3.05	5→4	−0.61	阴极波
			4→?	−1.05	阴极波
	Nb^{III}·Cl	12mol·L^{-1}HCl	3→5	−0.32	阳极波
	Nb^{II}·(?)	10mol·L^{-1}HCl,20%乙二醇	2→(?)	−0.53	阳极波
Nd	Nd^{3+}	0.1mol·L^{-1}LiCl,2×10^{-3}mol·L^{-1} H_2SO_4	3→0(?)	−1.82	阴极波
Ni	$(C_2H_5)_2Ni^+$	0.1mol·$L^{-1}NaClO_4$,90%乙醇	3→2	−0.08	阴极可逆波
	Ni^{2+}·aq	$HClO_4$,pH=0~2	2→0	−1.1	阴极波
	Ni^{2+}·aq	1mol·L^{-1}KCl	2→0	−1.1	阴极波
	$Ni(SCN)_x^{(2-x)+}$	0.5mol·L^{-1}KSCN	2→0	−0.69	阴极波
	$Ni(NH_3)_6^{2+}$	1mol·$L^{-1}NH_3$,1mol·$L^{-1}NH_4Cl$,0.005%明胶	2→0	−1.09	阴极波
	$Ni(C_5H_5N)_6^{2+}$	1mol·L^{-1}KCl,0.5mol·L^{-1}吡啶,0.01%明胶	2→0	−0.78	阴极波
	$Ni(CN)_4^{2-}$	1mol·L^{-1}KCl,0.1mol·L^{-1}KCN	2→0	−1.42	阴极波
	$[Ni(CN)_3]_2^{4-}$	1mol·L^{-1}KCN	1→2	−0.80	阳极波
Np	Np^{4+}·aq	1mol·$L^{-1}HClO_4$	4→3	−0.10	阴极波
		1mol·L^{-1}HCl	4→3	−0.10	阴极可逆波
	Np^{3+}·aq	1mol·$L^{-1}HClO_4$	3→4	−0.06	阳极波
O	O_2	缓冲溶液 pH=1~10	0→(−1)	−0.05	阴极波
			(−1)→(−2)	−0.94	阴极波
		0.1mol·L^{-1}NaOH	0→(−1)	−0.17	阴极可逆波
	H_2O_2	0.1mol·$L^{-1}Li_2SO_4$	(−1)→(−2)	−0.88	阴极波
		0.1mol·L^{-1}NaOH	(−1)→0	−0.17	阳极可逆波
Os	OsO_4	$Ca(OH)_2$饱和液	8→6	↑	阴极波
			6→4	−0.41	阴极波

续表

元素	去极剂①③	溶液组成②	反应③	$E_{1/2}$/V④	备注
Os			4→3	−1.16	阴极波
Pb	Pb^{2+}·aq	0.1mol·$L^{-1}$$HClO_4$	2→0	−0.375	阴极波
		0.1mol·$L^{-1}$$NaNO_3$	2→0	−0.382	阴极波
	PbO_2^-	0.02mol·L^{-1}NaOH,0.004%明胶	2→0	−0.626	阴极可逆波
		1.94mol·L^{-1}NaOH	2→0	−0.788	阴极可逆波
	$[PbCl_x]^{(2-x)+}$	0.1mol·L^{-1}KCl	2→0	−0.386	阴极可逆波
		4mol·L^{-1}KCl	2→0	−0.506	阴极可逆波
	PbI_4^{2-}	0.8mol·L^{-1}KI	2→0	−0.59	阴极波
	Pb^{I}(SCN)(?)	0.1mol·L^{-1}KSCN	2→0	−0.385	阴极波
	$Pb(P_2O_7)^{2-}$	0.1mol·$L^{-1}$$Na_4P_2O_7$	2→0	−0.69	阴极波
	$Pb^{I}(CH_3COO)_x$	0.4mol·$L^{-1}$$Ac^-$,pH4.7	2→0	−0.43	阴极波
	$Pb(C_2O_4)_2^{2-}$	1mol·$L^{-1}$$C_2O_4^{2-}$,pH=7.4～10.7	2→0	−0.58	阴极波
	$Pb_3(C_6H_5O_7)_2$	1mol·L^{-1}柠檬酸钠	2→0	−0.49	阴极可逆波
	$[Pb_2(HC_4H_4O_6)_3]^+$	0.05mol·L^{-1}酒石酸盐 pH=4.5～6	2→0	−0.44	阴极可逆波
	$[PbN(CH_2CO_2)_3]^-$	0.4mol·$L^{-1}$$Ac^-$,pH4.6,$N(CH_2CO_2H)_3$	2→0	−0.68	阴极波
	$[Pb(CN)_4]^{2-}$	1mol·L^{-1}KCN	2→0	−0.72	阴极波
Pd	Pd^{I}(OH)	2mol·L^{-1}NaOH;2mol·L^{-1}KOH	2→0	−1.41	阴极波
	$[Pd(NH_3)_4]^{2+}$	1mol·$L^{-1}$$NH_3$,1mol·$L^{-1}$$NH_4Cl$,2×$10^{-4}$mol·$L^{-1}$$Pd^{2+}$	2→0	−0.72	阴极波
	$Pd(C_5H_5N)_4^{2+}$	1mol·L^{-1}KCl,0.1mol·$L^{-1}$$C_5H_5N$	2→0	−0.18	阴极波
	$[Pd(NH_2CH_2CH_2NH_2)_2]^{2+}$	1mol·L^{-1} KCl, 0.1mol·L^{-1} $H_2NCH_2CH_2NH_2$	2→0	−0.65	阴极波
	$Pd(CN)_4^{2-}$	1mol·L^{-1}KCN	2→0	−1.77	阴极波
Pr	Pr^{3+}·aq	0.1mol·L^{-1}LiCl,0.01%明胶,2.5×10^{-3}mol·$L^{-1}$$Pr^{3+}$	3→0	−1.75	阴极波
Pt	多数Pt^{4+}与Pt^{2+}的化合物在汞溶出电位还原				
	$[Pt(CH_2NH_2)_2(SCN)_2]$	0.5mol·L^{-1}KSCN,0.05mol·L^{-1}乙二胺	2→0	−0.51	阴极波
Pu	在Pt电极上研究还原Pu^{IV}→Pu^{III},半波电位很正				
Ra	Ra^{2+}·aq	KCl	2→0	−1.84	阴极波
Rb	Rb^+·aq	0.1mol·$L^{-1}$$(CH_3)_4NCl$,0.1mol·$L^{-1}$$(CH_3)_4NOH$	1→0	−2.118	阴极可逆波
Re	$Re^{VII}O_4^-$	2mol·L^{-1}KCl	7→(−1)	−1.43	阴极波
	$[Re^{IV}Cl_6]^{2-}$	2.4mol·L^{-1}HCl	4→3	−0.53	阴极波
	$ReBr_3$	2mol·$L^{-1}$$HClO_4$	3→2	−0.28	阴极波
			2→0	−0.46	阴极波
Rh	$[Rh(NH_3)_5Cl]^{2+}$	1mol·L^{-1} $NaNO_3$; 0.05mol·L^{-1} K_2SO_4,0.01%明胶	3→1	−0.96	阴极波
		1mol·$L^{-1}$$NH_3$,1mol·$L^{-1}$$NH_4Cl$	3→1	−0.93	阴极波
Ru	Ru^{4+}·aq	5mol·$L^{-1}$$HClO_4$	4→3	↑	阴极波
			3→2	−0.34	阴极波
S	SO_2	BR缓冲溶液:pH1.87	4→2	−0.42	阴极波
		pH3.80		−0.56	阴极波
				−0.91	阴极波
				−1.23	阴极波
	$S_2O_4^{2-}$	0.5mol·$L^{-1}$$(NH_4)_2HPO_4$,1mol·$L^{-1}$$NH_3$,0.01%明胶	3→4	−0.43	阳极波
				−1.03	阴极波

续表

元素	去极剂①③	溶液组成②	反应③	$E_{1/2}/V$④	备注
S	$S_4O_6^{2-}$	0.1mol·$L^{-1}K_2SO_4$,6×10^{-4}mol·L^{-1} $S_4O_6^{2-}$	⑨	−0.28	…
		0.1mol·L^{-1}KCl		−0.29	…
		0.1mol·L^{-1}KBr		−0.40	…
		0.1mol·L^{-1}KI		−0.73	阴极波
	S_x	0.1mol·L^{-1}HAc,0.1mol·L^{-1}NaAc,甲醇-苯1:1,pH6.3	0→(−2)	−0.58	阴极波
Sb	Sb^{V}	0.2mol·L^{-1}HCl,6mol·$L^{-1}HClO_4$,0.005%明胶	5→3 3→0	↑ −0.16	阴极波 阴极波
	SbO^+	1mol·$L^{-1}HNO_3$,0.01%明胶	3→0	−0.30	阴极波
	SbO^+Cl	0.5mol·L^{-1}HCl	3→0	−0.18	阴极波
	SbO_2^-	0.1mol·L^{-1}NaOH	3→5	−0.34	阳极波
			3→0	−1.07	阴极波
	$Sb^{III}[N(CH_2CO_2)_3]$	0.5mol·$L^{-1}Ac^-$,pH4.6,氨基三乙酸	3→0	−0.44	阴极波
	Sb^{III}·K	0.4mol·$L^{-1}Ac^-$,pH4.6,环己二胺四乙酸	3→0	−0.85	阴极波
	Sb^{III}·(CN)	KCN	3→0	−1.13	阴极波
Se	$Se^{IV}O_3^{2-}$	0.1mol·$L^{-1}NH_4Cl$,0.003%明胶,pH6.8	4→(−2)?	−1.50	阴极波
Sm	Sm^{3+}·aq	0.1mol·L^{-1}LiCl,5×10^{-3}mol·L^{-1} Sm^{3+}	3→2	−1.81	阴极波
Sn	$SnCl_x^{(4-x)+}$	1mol·L^{-1}HCl,4mol·$L^{-1}NH_4Cl$,0.005%明胶	4→2	−0.25	阴极波
			2→0	−0.52	阴极波
	$SnBr_x^{(4-x)+}$	4mol·$L^{-1}NH_4Br$,0.005%明胶	4→2	↑	阴极波
			2→0	−0.50	阴极波
	Sn^{IV}·(X)	1%$(NH_4)_2C_2O_4$	4→2	−0.45	阴极波
		1mol·$L^{-1}HClO_4$	2→4	+0.136	阳极波
		2mol·$L^{-1}HClO_4$	2→0	−0.447	阴极波
		1mol·$L^{-1}H_2SO_4$	2→0	−0.46	阴极波
	SnO_2^-	1mol·L^{-1}NaOH,0.01%明胶	2→4	−1.73	阳极波
			2→0	−1.22	阴极波
	Sn^{II}	0.4mol·L^{-1}NaAc,pH4.6	2→4	−0.17	阳极波
			2→0	−0.50	阴极波
Sr	Sr^{2+}·aq	$(C_2H_5)_4NI$	2→0	−1.94	阴极波
Ta	Ta^{V}	0.86mol·L^{-1}HCl	5→(?)	−1.16	阴极波
Tb	Tb^{3+}·aq	0.1mol·L^{-1}LiCl,0.005%明胶	3→(?)	−1.85	阴极波
Te	TeO_4^{2-}	0.1mol·L^{-1}NaOH,0.03%明胶	6→(−2)	−1.66	阴极波
		Ac^-,0.003%明胶,pH5.6	6→(−2)	−1.18	阴极波
		0.1mol·$L^{-1}NH_4Cl+NH_3$,pH9.2	6→(−2)	−1.34	阴极波
		0.1mol·L^{-1}KCN	6→(−2)	−1.54	阴极波
	TeO_3^{2-}	0.1mol·L^{-1}NaOH,0.003%明胶	4→(−2)	−1.22	阴极波
		1mol·$L^{-1}NH_4Cl+NH_3$,pH9.4,0.003%明胶	4→(0)?	−0.67	阴极波
Ti	TiO^{2+}	0.065mol·$L^{-1}H_2SO_4$	4→3	−0.786	阴极波
	$[TiCl_6]^{2-}$(?)	$CaCl_2$饱和溶液	4→3	−0.11	阴极可逆波
	Ti^{IV}(?)	0.1mol·L^{-1}KSCN	4→3	−0.45	阴极可逆波
	$[TiO(C_2O_4)_2]^{2-}$	0.2mol·$L^{-1}H_2C_2O_4$,pH1.2	4→3	−0.30	阴极可逆波
	$Ti^{IV}\cdot(C_6H_5O_7)^{3-}$	0.2mol·$L^{-1}H_3C_6H_5O_7$	4→3	−0.37	阴极可逆波
	$Ti^{IV}\cdot(C_4H_4O_6)^{2-}$	0.2mol·$L^{-1}H_2C_4H_4O_6$	4→3	−0.38	阴极可逆波

续表

元素	去极剂[1][3]	溶液组成[2]	反应[3]	$E_{1/2}/V$[4]	备注
Ti	Ti·K	0.1mol·L^{-1}甘氨酸,5×10^{-3}mol·L^{-1} EDTA,0.0%明胶,pH<2	4→3	−0.22	阴极可逆波
	$[TiOK]^{2-}$	0.1mol·L^{-1}EDTA,pH4	4→3	−0.35	阴极可逆波
	$[Ti(C_2H_5)_2]^{2+}$	0.1mol·$L^{-1}HClO_4$	4→3	−0.44	阴极可逆波
Tl	Tl^+·aq	0.1mol·$L^{-1}NaNO_3$;0.1mol·L^{-1}KCl	1→0	−0.455	阴极可逆波
		1mol·$L^{-1}NaNO_3$	1→0	−0.479	阴极可逆波
		0.1mol·$L^{-1}Na_2SO_4$	1→0	−0.465	阴极波
		0.1mol·$L^{-1}NH_3$,0.1mol·$L^{-1}NH_4Cl$	1→0	−0.463	阴极波
	$[Tl(P_2O_7)]^{3-}$	0.2mol·L^{-1} NaOH, 0.18mol·L^{-1} $Na_4P_2O_7$	1→0	−0.55	阴极波
	TlK	0.1mol·L^{-1}KOH,10^{-2}mol·L^{-1} EDTA	1→0	−0.737	阴极可逆波
Tm	Tm^{3+}·aq	?	3→0(?)	−1.85	阴极波
U	UO_2^{2+}·aq	0.1mol·$L^{-1}HClO_4$,0.9mol·L^{-1} $NaClO_4$	6→5 5→3	−0.175 −0.84	阴极可逆波 阴极波
		0.1mol·L^{-1}HCl	6→5	−0.176	阴极可逆波
			5→3	−0.82	阴极波
		2mol·$L^{-1}Ac^-$,pH4.7	6→5	−0.45	阴极波
			(?)	−1.2	阴极波
	U^{4+}·aq	0.1mol·$L^{-1}HClO_4$,0.9mol·L^{-1} $NaClO_4$	4→3	−0.863	阴极可逆波
		0.1mol·L^{-1}HCl,0.9mol·L^{-1}KCl	4→3	−0.886	阴极可逆波
V	VO_3^-	0.05mol·$L^{-1}H_2SO_4$,0.005%明胶	5→4	↑	阴极波
			4→2	−0.98	阴极波
		1mol·L^{-1} NH_3, 1mol·L^{-1} NH_4Cl, 0.005%明胶	5→4 4→2	−0.97 −1.26	阴极波 阴极波
	VO^{2+}	0.1mol·$L^{-1}H_2SO_4$,0.005%明胶	4→2	−0.85	阴极波
(V)	V^{IV}	2mol·L^{-1}NaOH	4→5	−0.44	阳极波
	V^{IV}	1mol·$L^{-1}NH_3$,1mol·$L^{-1}NH_4Cl$	4→5	−0.32	阳极波
			4→2	−1.28	阴极波
	V^{3+}·aq	0.5mol·$L^{-1}H_2SO_4$;1mol·$L^{-1}HClO_4$;1mol·L^{-1}HCl	3→2	−0.508	阴极可逆波
	V^{III}(SCN)	1mol·L^{-1}KSCN	3→2	−0.46	阴极可逆波
	$V(C_2O_4)_x^{(3-2x)+}$	1mol·$L^{-1}K_2C_2O_4$,pH4.5	3→2	−1.136	阴极可逆波
			3→4	−0.05	阳极波
W	$[WO_2Cl_3]^-$	12mol·L^{-1}HCl	6→5	↑	阴极波
			5→3	−0.54	阴极波
	W^{VI}(?)	0.5mol·L^{-1}乙二胺-酒石酸,0.5mol·L^{-1}乙酸	(?)	−1.34	阴极波
Y	Y^{3+}·aq	0.01mol·$L^{-1}Y_2(SO_4)_3$	3→0(?)	−1.76 −1.84	阴极波
Yb	Yb^{3+}·aq	0.1mol·L^{-1}LiCl,0.005%明胶	3→2	−1.17	阴极波
Zn	Zn^{2+}·aq	0.2mol·$L^{-1}KClO_3$	2→0	−0.998	阴极波
		0.1mol·$L^{-1}Na_2SO_4$	2→0	−1.015	阴极波
		0.5mol·$L^{-1}Na_2SO_4$,0.005%明胶	2→0	−1.048	阴极波
		1mol·$L^{-1}KNO_3$	2→0	−1.12	阴极波
		1mol·L^{-1}NaAc,pH4.7	2→0	−1.04	阴极波
	ZnO_2^{2-}	0.1mol·L^{-1}NaOH	2→0	−1.38	阴极波
		4mol·L^{-1}NaOH	2→0	−1.55	阴极波
	Zn^{II}(Cl)?	0.1mol·L^{-1}KCl	2→0	−0.995	阴极波
		1mol·L^{-1}KCl	2→0	−1.02	阴极波

续表

元素	去极剂①③	溶液组成②	反应③	$E_{1/2}/V$④	备注
Zn	$Zn(SCN)_x^{(2-x)+}$	$1mol \cdot L^{-1}KSCN$	2→0	−1.04	阴极波
	$[Zn(NH_3)_x]^{2+}$	$1mol \cdot L^{-1}NH_3$，$2mol \cdot L^{-1}NH_4Cl$，0.005%明胶	2→0	−1.33	阴极波
Zr	ZrO^{2+}	$0.1mol \cdot L^{-1}KCl$，pH3，$1\times10^{-3}mol \cdot L^{-1}Zr^{4+}$	4→0(?)	−1.65	阴极波

① 有"aq"（$Me^{a} \cdot aq$）的为水化离子。

② BR 表示 Britton-Robinson 缓冲溶液，pH=1.8～11.92（18℃）。配制方法：$0.04mol \cdot L^{-1}HAc$，$0.04mol \cdot L^{-1}H_3PO_4$，$0.04mol \cdot L^{-1}$硼酸组成，加 $0.2mol \cdot L^{-1}NaOH$ 调到所需要的 pH 值。

③ 有"?"的表示 $E_{1/2}$值、原子价态、络合组成、溶液组成等不确定。

④"↑"表示去极剂由于汞的溶解而直接还原。

⑤ 两波之比与时间有关，$E_{1/2}$随着明胶浓度增高向负电位推移。

⑥ 不连续电位。

⑦ 波开始处电位。

⑧ 波脚处的电位。

⑨ 还原后形成 $S_2O_3^{2-}$。

六、元素的极谱分析方法[3]

表 7-10 列出元素的极谱分析方法，按测定元素的英文字母顺序排列。表的第二栏的"方法编号"指的是测定该元素的方法，如"Al，1"是指测定铝的第一个方法。如果一个方法能同时测定两种或数种元素时，在表的最后"备注"栏中写明：同时测定某元素。

"波记录"一栏列出记录极图的电位范围，"$i=0$"表示在电流（i）-电位（E）曲线通过电流计或记录仪的零电流线开始记录。符号"→"表示连续记录直到电流升高（由于氢离子或支持电解质中某一成分的还原）停止记录。

"$E_{1/2}$"其半波电位均以饱和甘汞电极（SCE）为参比电极，如不用 SCE 为参比电极，则在表的最后一栏注明所用参比电极，如汞池电极。阳极波的 $E_{1/2}$值加圆括号，如 Ce 1 中 $E_{1/2}$为（−0.16V），表示 Ce 阳极波的半波电位值。

表 7-10 元素的极谱测定方法

被测元素	方法编号	分析对象	样品分解和测定	支持电解质	波记录 E/V	$E_{1/2}/V$	备注
Al	1	青铜	含(0.01～0.3)mg 铝的样品，加 HCl，H_2O_2 加热溶解，再加 $HClO_4$ 蒸发至冒烟，冷却，汞阴极电解分离，按 Al.6 进行	$0.1mol \cdot L^{-1}HAc$-$0.1mol \cdot L^{-1}NaAc$-$0.1mol \cdot L^{-1}NaClO_4$	(i=0)～−0.8	—	—
	2	玻璃，(约 4%Al)	用 $V_{HF}+V_{HClO_4}=(3+1)$ml 溶解 0.25g 样品，蒸发至干，加几滴 $HClO_4$，用水稀至 50ml。取此液 10ml，用 NaOH 中和以二甲基黄为指示剂到 pH4，加 0.4ml $0.05mol \cdot L^{-1}HCl$ 再稀至 50ml，取此液 4ml 加 1ml $1mol \cdot L^{-1}LiCl$	$0.2mol \cdot L^{-1}LiCl$	从−(1.4～−2.0)	—	—
	3	镁合金(2%～5%Al)	稍过量的 $2mol \cdot L^{-1}$ HCl 溶解(0.2～0.5)g 样品，用 $Ca(OH)_2$ 溶液中和到 pH4 溴酚蓝到亮绿水稀至 1L	—	从−1.4～−1.8		—

续表

被测元素	方法编号	分析对象	样品分解和测定	支持电解质	波记录 E/V	$E_{1/2}/V$	备注
Al	4	二氧化硅矿（除去大量重金属）	加48%HF，13mol·$L^{-1}H_2SO_4$处理含(0.02～0.6)mgAl的溶液蒸发至冒烟，加2gNa_2CO_3，熔融，冷却，水浸取，过滤滤液蒸至20ml，用$HClO_4$中和至pH4从"*"开始按Al.6进行	—	$(i=0)$～−0.8	—	如果重金属存在，用汞阴极电解除去
	5	钢(0.01%～0.3%Al)	4mol·L^{-1}HCl溶解1g样品，冷却，加H_2O_2煮沸，加NaOH至Fe(Ⅲ)沉淀，煮沸，稀至100ml，过滤，取50ml滤液，加0.5ml 0.3mol·L^{-1}HCl，5ml 0.5%明胶，水至100ml	NaCl-HCl	−1.65～−1.8	—	导数波
	6	钢(除去Ti和V，0.1%～1%Al)	称1g样品加5mol·$L^{-1}HClO_4$，加热溶解，过滤，滤液稀至50ml，汞阴极电解分离铁，水稀至100ml，用NaOH中和仅含(0.01～0.3)mgAl的溶液至pH6 *加1ml 5mol·L^{-1} $HClO_4$，5ml 2mol·L^{-1} NaAc，20ml 0.05%滂洛紫SW溶液，水稀至50ml，加热至(55～70)℃ 5min，冷却	0.1mol·L^{-1}HAc-0.1mol·L^{-1}NaAc-0.3mol·$L^{-1}NaClO_4$	$(i=0)$～−0.7		Ti和V与滂洛紫SW作用干扰。本法可分析水泥中的Al
As	1	矿石(0.05%～5%As)	0.2g样品溶于王水，加硫酸蒸至冒白烟，重复两次，加一小片滤纸还原5价砷，加1g甘露醇，12.5ml氢氧化钠-硼砂缓冲液水稀至25ml，将上部清液进行测定	甘露醇-5mol·L^{-1}氢氧化钠	−0.2～−0.6	—	利用As阳极波测定
Bi	1	铅-铜-锌合金(0.01%～1%Bi)	(1+1)HNO_3溶解5g样品，除尽氮的氧化物，加5g酒石酸，过量的氨水，2gKCN和Na_2S，过滤，用(1+1)HNO_3溶解沉淀，加HCl蒸发，10%HCl稀至50ml	3mol·L^{-1}HCl	$(i=0)$～−0.7	−0.09	能同时测定(0.01～1)%铅
	2	铅-锑-锡合金	—	—	—	—	看Fe,1
	3	镉(>0.0005%Bi)	(1+1)HNO_3溶解5g样品，加$FeCl_3$和过量氨水，过滤，沉淀溶于8mol·L^{-1} HCl中，加N_2H_4·2HCl到无色	3mol·L^{-1}HCl	$(i=0)$～−0.7	−0.09	同时测定铅
	4	铜(>0.0005%Bi)	5g样品溶于50ml浓HNO_3和8ml浓H_2SO_4，蒸发，加水，1ml 50%柠檬酸和氨水至完全溶解，再加50ml 50%KCN，水稀至200ml，含0.1%双硫腙的氯仿进行萃取，有机相蒸发，除去有机物，加入支持电解质	2mol·L^{-1}NaAc-0.05mol·L^{-1}EDTA	$(i=0)$～−1.0	−0.47	在试剂中有痕量Pb要做空白试验，用二乙基二硫代氨基甲酸酯萃取将Cu与Bi从含有NH_4^+，KCN和Na_2(EDTA)水溶液中分离
(Bi)	5	铅(0.0005%～0.01%Bi)	(1+4)HNO_3溶解5g样品，蒸发，再加10ml 32%HCl蒸发，重复两次，加15ml 10%HCl，加热，过滤，除去$PbCl_2$用10%HCl蒸发两次，加10ml 44%酒石酸钠，1ml(1+2)HAc稀至50ml	8.5%酒石酸钠-1%HAc	$(i=0)$～−1.0	—	同时测定铜

续表

被测元素	方法编号	分析对象	样品分解和测定	支持电解质	波记录 E/V	$E_{1/2}$/V	备注
(Bi)	6	铅（含痕量 Bi）	(1+3)$HNO_3$50ml 溶解 10g 样品加 5ml 50% H_2SO_4，水稀至 100ml 为溶液 A，记录一次极谱图	3mol·$L^{-1}H_2SO_4$	(i=0)～-0.6	-0.04	>0.001%的 Sb 能测定，误差±8%
			蒸发 40mlA 液至冒烟，加 2ml 水，离心，用氨水沉淀 $Fe(OH)_3+Bi(OH)_3$，煮沸，过滤，把沉淀溶于 1.5ml 4mol·$L^{-1}H_2SO_4$ 中加 3ml 1mol·L^{-1}柠檬酸钠，用氨水中和至甲基红变红	$(NH_4)_2SO_4$-柠檬酸三钠	(i=0)→	—	能同时测定>0.0005%Bi 或 Fe 误差±0.3%
			蒸发 20mlA 溶液，制成 1.5 mol·L-1 的 $(NH_4)_2SO_4$，0.1mol·$L^{-1}(NH_4)_2CO_3$，0.5mol·$L^{-1}NH_3$ 加 0.005%明胶	NH_3-$(NH_4)_2CO_3$-$(NH_4)_2SO_4$	(i=0)→	—	2 个 Cu 波，后面出现的是 Cd、Ni 和 Zn 波
	7	矿石（0.005%～5%Bi）	(0.1～0.5)g 样品溶于 HCl，加 HNO_3 加热，蒸至(1～2)ml，准确加入一定体积的 2mol·L^{-1}乙酸-2mol·L^{-1}乙酸铵，0.2ml 明胶少许抗坏血酸、去氧	2mol·L^{-1}HAc-2mol·$L^{-1}NH_4Ac$	-0.1～-0.5	—	Cu、Mo、W 含量较高要干扰，用氨水分离
	8	锡(>0.01%Bi)	溶解 2g 样品于王水加 HCl 重复蒸发 5 次，除去 $SnCl_4$，加 5 滴浓 HCl，10ml 水，10ml44%酒石酸钠、1ml(1+1)HAc 稀释至 50ml	酒石酸钠-乙酸	(i=0)～-1.6	—	Zn、Pb、Cu、Cd 能同时测定用 15ml 25%NH_4Ac (pH=5.2～5.6)作支持电解质，使 Bi 和 Cu 波分开
	9	电解锌或铜(>0.0005%Bi)	(1+1)HNO_3 溶解 2.5g 样品，氨水中和，加 50gKCN，再加 Na_2S 过滤取沉淀 $PbS+Bi_2S_3$ 溶于(1+1)HNO_3 中，重复沉淀、溶解一次，蒸发、加 5ml 8mol·L^{-1}HCl	3mol·L^{-1}HCl 或 0.6mol·L^{-1} HCl-10%柠檬酸	(i=0)～-0.7	—	同时测定 Pb (>0.0005%) Bi 和 Cu 波在柠檬酸中能分开
Cd	1	铝和铝合金(0.01%～5%Al)	用 9.3mol·L^{-1}NaOH 溶解 2g 样品(极烈化学反应)，煮沸，蒸发，水稀释至 50ml，加 60ml(1+1)HNO_3 煮沸，冷却，加 50%$(NH_4)_2SO_4$ 电解除去 Cu 和 PbO、然后把电解溶液稀至 200ml，取此液 20ml，加少许 8mol·$L^{-1}NH_2OH$·HCl，滴加 20%Na_2CO_3 至 pH8 百里酚蓝变黄热至 80℃，冷却，加明胶，稀至 25ml	$(NH_4)_2SO_4$	(-0.4～-0.8)	-0.6	如果 Pb+Cu 的量大于 Cd 的量不能用电解达到分离
	2	铍	参考 Pb.6	—	—	—	—
	3	镉青铜(Cu-Cd 和 Cd-Cu-Sn 合金)(0.2%～1.5% Cd)	(1+1)HNO_3 溶解 2.5g 样品煮沸，水稀至 50ml，取此液 10ml，加 10ml 2mol·L^{-1}NaOH，8ml 5mol·L^{-1} KCN-0.5mol·L^{-1} NaOH6ml 10mol·L^{-1}NaOH，2ml 饱和 Na_2SO_3 和 0.25ml 0.5%明胶，用水稀到 50ml	KCN-NaOH	(i=0)～-0.9	-1.15	汞池阳极

续表

被测元素	方法编号	分析对象	样品分解和测定	支持电解质	波记录 E/V	$E_{1/2}/V$	备注
Cd	4	铜 (>0.001%Cd)	10g样品溶于10ml水+35ml浓硝酸，煮沸，冷却，用水稀至100ml，取此液10ml加15ml 2mol·L^{-1} NaOH，15ml 5mol·L^{-1} KCN-0.5mol·L^{-1}NaOH冷却，加4ml 10mol·L^{-1} NaOH，2ml饱和$Na_2SO_3$0.25ml0.5%明胶，用水稀至50ml	KCN-NaOH	$(i<0)$~-0.9	-1.15	同时测定Pb，汞池阳极
	5	铟 (>0.001%Cd)	参考Tl.2	—	—	—	—
(Cd)	6	铟 (>0.03%Cd)	参考Tl.3	—	—	—	—
	7	铅 (>0.0005%Cd)	参考Bi.6	—	—	—	—
	8	铊(铊洗出液) (0.001%~0.2% Cd)	10g样品溶于含(2~3)滴H_2O_2的稀硫酸，水稀至200ml，加热，加20ml 40%KBr，冷却，过滤，滤液蒸至100ml，冷却，再过滤，滤液加H_2SO_4蒸发重复一次，用水稀至100ml，取此液5ml，加入5ml支持电解质	Na_2SO_3饱和的8mol·$L^{-1}NH_4OH$	-0.4~-1.0	-0.85	—
	9	锡 (>0.01%Cd)	参考Bi.8	—	—	—	—
	10	锌 (0.0005%~0.1%Cd)	参考Tl.4	—	—	—	—
	11	锌矿 (>0.01%Cd)	参考Zn.12	—	—	—	—
	12	锌矿 (>0.01%Cd)	参考Pb.11	—	—	—	—
	13	锌 (>0.0005%Cd)	参考Pb.12	—	—	—	—
	14	锌 (0.0005%~0.1%Cd)	9g样品溶于40ml浓HCl蒸干，加5滴(1+1)HCl，水稀至50ml，a)取此液10ml加11ml浓氨水，1ml饱和Na_2SO_3明胶、混合水稀至25ml或b)取此液10ml加明胶	a) 7mol·L^{-1} $NH_3Na_2SO_3$ b)$ZnCl_2$	$(i=0)$~-0.8	-0.85	汞池阳极 a)Sn、Tl不干扰 b) Pb (>0.005%)及Cd(>0.001%)能同时测定
	15	矿石	样品0.1g加HCl加热再加HNO_3蒸干，每次加HCl1ml，重复两次，加5ml支持电解质，2滴1%明胶、去氧	53g氯化铵，200ml氨水和15g无水Na_2SO_3水稀至500ml	-0.7~-1.0	—	矿石中铜不能高于0.01%
Ce	1	合金，矿物，Al(3%Ce)，Fe(1%Ce)，Th.U(0.1%Ce)，V、W(5%Ce)，Y(0.5%Ce)，Zn	用稀HCl和HNO_3溶解(0.5~1)g样品，蒸发，加1ml(1+2)HNO_3+1mol·L^{-1}KOH溶液调至pH=2~3，水稀至100ml，取此液5ml，加5ml饱和酒石酸钾钠，8ml饱和碳酸钾	2mol·$L^{-1}K_2CO_3$-1mol·L^{-1}酒石酸钾钠	+0.1~-0.4	(-0.16)	预防Ce(Ⅲ)的空气氧化。Co，Mn和大量的Cu对测定有干扰
	2	铜合金 (0.02%~1%Ce)	(0.5~1)g样品，加盐酸，少量H_2O_2，加热溶解，蒸至近干、冷却，加水过滤，滤液用氨水中和，加热，再过滤，沉淀用(1+1)HCl溶解，加0.5mlHNO_3蒸发至0.5ml，加7gK_2CO_3，10ml3%酒石酸钾钠，水稀至50ml	2mol·$L^{-1}K_2CO_3$-28%酒石酸钾钠	+0.1~-0.5	(约-0.15)	锰干扰

续表

被测元素	方法编号	分析对象	样品分解和测定	支持电解质	波记录 E/V	$E_{1/2}$/V	备注
Co	1	合金,钛和钨的碳化物（3%～11%Co）	0.2g 样品溶于(1+1) HNO_3,加1滴HF,加5ml浓HCl,蒸发,二次和(1+1)HCl蒸发两次,加2.5ml 6mol·L^{-1} HCl, 3gNH_4Cl,3ml 吡啶,10ml 1%明胶,水稀至100ml	0.15mol·L^{-1}吡啶-0.1mol·L^{-1}吡啶鎓盐 Cl-0.5mol·$L^{-1}$$NH_4Cl$	−0.9～−1.3	—	同时测定Ni(−0.7V～−1.3V)
	2	电解沉淀锰池溶液[(0.5～4)mg·L^{-1}Co]	20ml 样品溶液加6滴0.5%明胶,用13% $(NH_4)_2SO_4$ 稀至50ml	$(NH_4)_2SO_4$	−0.8→	−1.4	Ni 从氨水溶液介质中加丁二酮肟沉淀除去
	3	a)钢,b)矿石,金属:在Fe、Zn中含Co0.1%,在Al,Mn,Mo,W中含Co0.5%,在Cr,Ni中含Co1%	a)把样品溶于加1滴HNO_3的20%H_2SO_4(或$HClO_4$)中,加4ml浓H_2SO_4蒸发加3ml 20% H_2SO_4用水稀释,用KOH调至pH正好为2,再稀至100ml取10ml溶液与支持电解质混合。b)把1g样品溶于10ml王水中,按步骤a)进行	1mol·L^{-1}乙二胺-1mol·L^{-1}KOH	0.0～−1.2	−0.71	Co(Ⅲ)→Co(Ⅱ)Pb干扰
	4	钢（0.2%～4%Co）	样品(0.1～0.5)g溶于加1滴HNO_3的浓HCl,蒸发,加2ml浓HCl (50～70)ml水,加3ml吡啶使Fe(Ⅲ)和Cr(Ⅲ)形成氢氧化物沉淀用水稀至100ml	0.45mol·L^{-1}吡啶-0.2mol·L^{-1}吡啶盐（含 CH_3、Cl 取代苯环结构式）	0.0～−1.4	−1.06	同时测定Cu和Ni,不要在30℃记录,因有极大
	5	钛合金（0.2%～5%Co）	0.1g 样品溶于含20滴48%HF的15ml水中。加热,加5滴浓HNO_3,2ml 72%$HClO_4$,蒸发,加2ml浓HCl,水稀至100ml	0.45mol·L^{-1}吡啶-0.2mol·L^{-1}盐酸吡啶-明胶	(i=0)～−1.3	−1.05 Cu:−0.25 Ni:−0.76	同时测定Cu、Ni,如果Cr存在加$BaCl_2$沉淀分离
	6	钨（20%～80%Co）	0.1g 样品溶于20ml (1+1)H_3PO_4,煮沸,用浓HCl稀至100ml,取此液20ml蒸发近干,再用水稀至100ml,取此液10ml与支持电解质混合	0.5mol·L^{-1} NH_3-0.5mol·L^{-1} NH_4Cl	−1.0～−1.5	−1.20	—
Cr	1	钛合金（0.5%～5%Cr）	0.1g 样品和25mg铁溶于5ml1∶4H_2SO_4加20滴HF,2滴浓HCl。蒸发,加水,煮沸,加$(NH_4)_2S_2O_8$+H_2O_2+NaOH把铬氧化至Cr(Ⅵ)	2mol·L^{-1}NaOH	−0.4～−1.6	−1.03	Mn干扰
	2	铝和铝合金（0.1%～0.5%Cr）	1.25g 样品溶于12ml (1+1)HCl+20ml 40% H_2O_2 + 5ml (1+1) H_2SO_4,加NaOH直到Al$(OH)_3$重新溶解	2mol·L^{-1} NaOH-0.04mol·L^{-1} KCN	−0.4～−1.6	−1.03	KCN掩蔽Cu
	3	矿石（0.3%～35%Cr）	(0.2～2)g 样品加10gNa_2O_2熔融、冷却、融块用水浸取,用10ml 30%Na_2O_2煮沸,过滤,滤液用HCl中和,加10ml 1mol·L^{-1}环己二胺四乙酸(CDTA)用10mol·L^{-1}NaOH中和	0.1mol·L^{-1} NaOH-0.1mol·L^{-1} CDTA	−0.6～−1.6	约−0.89	CDTA掩蔽Pb和Cd
	4	钢（1%～25%Cr）	0.1g 样品溶于(2～4)ml60%$HClO_4$蒸发至冒烟,水稀释,以NaOH中和,加20ml 4mol·L^{-1} NaOH+25滴35%H_2O_2	2mol·L^{-1}NaOH	−0.4～−1.6	−1.03	

续表

被测元素	方法编号	分析对象	样品分解和测定	支持电解质	波记录 E/V	$E_{1/2}$/V	备注
Cr	5	矿石 (0.01%～10%Cr)	0.5g 样品加 Na_2O_2 熔融，冷却融块用水浸取，加 6ml 20%亚硫酸钠，1ml 1%明胶稀至 100ml，取上面清液测定	NaOH	−0.55～−1.15	−0.85	—
Cu	1	铝 (>0.001%Cu)	参考 Fe.3	—	—	—	—
	2	铝合金 (Al-Mg-Zn)，(0.1%～0.5% Cu)	以 10ml(1+1)HCl 加 1 滴 HNO_3 溶解 0.3g 样品，煮沸，水稀至 50ml，加 25ml(1+1)氨水，1ml 饱和 Na_2SO_3 和 2ml0.5%明胶	NH_3-Na_2SO_3	$(i=0)$～−0.6	0.2	同时测定 Ni，Zn，波记录从 $(i=0)$～−1.5V
	3	Pb-Sb-Sn 合金	参考 Fe.1	—	—	—	—
	4	Cu-Pb-Sb-Sn 合金(>0.1%Cu)	1g 样品溶于 10ml 浓 HCl+10ml 用 Br_2 饱和的 HCl 中，再加 20ml 浓 HCl 和加 10ml 饱和 Na_2SO_3，水稀至 100ml，取此液 5ml 加 20ml(1+1)氨水，2ml 饱和 Na_2SO_3 用水再稀至 100ml	NH_3-Na_2SO_3	$(i=0)$→	−0.2	Zn 能同时测定
	5	锑 (0.02%～0.5%Cu)	参考 Zn.4	—	—	—	—
	6	镉 (>0.005%Cu)	5g 样品溶于 60ml(1+3)HCl 和 3ml 浓 HNO_3，蒸发，加 10ml 浓 HCl，蒸发，用水稀释至 50ml	$CdCl_2$	$(i=0)$～−0.05	−0.02	同时测定 Pb
	7	钴	参考 Fe.5	—	—	—	—
	8	铟 (>0.001%Cu)	参考 Tl.2	—	—	—	—
	9	铟 (>0.02%Cu)	参考 Tl.3	—	—	—	—
	10	铁合金 (含有 Cr、Mo、Ti、W、V、Si) (0.02%～1.5% Cu)	分解样品之后，过滤除去 $Fe(OH)_3$，在 100ml 含有 3gNH_4Cl，45ml 浓氨水和 1gNa_2SO_3 的溶液中记录极谱波	NH_3-NH_4Cl-Na_2SO_3	$(i=0)$～−1.6	−0.25	同时测定 Ni Hg^{2+} 用次亚磷酸催化还原
	11	铁矿 (>0.01%Cu)	1.5g 样品溶于 5ml 浓 HCl1ml 浓 HNO_3，加 2ml 浓 HCl 蒸发二次。加 20ml 水，2ml 浓 HCl，加热，水稀至 100ml，取此液 10ml，加 5ml10mol·L^{-1} HCl，3ml 5mol·L^{-1} $NaH_2PO_2$0.1ml0.05mol·$L^{-1}$$Hg(NO_3)_2$，煮沸，加 2.5ml 1%明胶，水稀至 25ml	2HCl-0.5 NdH_2PO_2	$(i=0)$～−0.6	−0.20	用 $H_2PO_2^-$ 催化还原 Hg_2^{2+} 产生催化波
	12	铁和钢 (0.1%～0.4% Cu)	参考 Pb.14	—	—	—	—
	13	铅 (>0.0005%Cu)	参考 Bi.6	—	—	—	—
	14	铅 (>0.08%Cu)	参考 Bi.8	—	—	—	—
	15	镁和镁合金 (0.05%～0.5% Cu)	(0.5～1)g 样品溶于浓 HCl 和浓 HNO_3(1:1)，加(5～10)ml25%柠檬酸，(4～8)gNH_4Cl，(10～25)%氨水至 100ml，取此液 10ml，加少许明胶	柠檬酸铵-NH_4Cl	$(i=0)$～−0.8	−0.2	微量铜在 $Mg(NO_3)_2$ 溶液中能直接测定

续表

被测元素	方法编号	分析对象	样品分解和测定	支持电解质	波记录 E/V	$E_{1/2}$/V	备注
Cu	16	钢 (>0.05%Cu)	参考 Co.4	—	—	—	—
	17	锡 (>0.01%Cu)	参考 Bi.8	—	—	—	—
	18	Ti (0.2%～5%Cu)	参考 Co.5	—	—	—	—
	19	Zn (>0.00005%Cu)	参考 Pb.12	—	—	—	—
	20	Zn (>0.01%Cu)	参考 Zn.12	—	—	—	—
Fe	1	Pb-Sb-Sn 合金	(2～4)g 样品溶于 100ml 浓 HCl 和 4ml 浓 HNO_3 回流煮沸 15min，加滴 HNO_3，蒸发到(2～3)ml，加水 5ml，冷却，过滤，去掉 $PbCl_2$ 滤液蒸发到 2ml，加 23ml 水，用 $1mol \cdot L^{-1}$ 柠檬酸钾-$0.3mol \cdot L^{-1}$EDTA 稀至 50ml(pH5)	0.5 柠檬酸钾-0.15EDTA	(i=0)→	−0.12	在其他支持电解质中能同时测定 Bi 和 Cu
	2	Fe-Ni，Fe-Mo-Ni，透磁钢，(12%～18%Fe)	0.2g 样品溶于 4ml30%$H_2O_2$10ml(1+1) HCl 中，煮沸，水稀到 100ml，取此液 10ml，加 10ml 水，5ml $0.5mol \cdot L^{-1}$三乙醇胺，10ml(1+1)氨水，3ml $2mol \cdot L^{-1}$ NH_4Cl 和 2ml 饱和 Na_2SO_3 稀至 50ml	0.05 三乙醇胺-NH_3-0.2NH_4Cl	(i=0)～−0.8	−0.5	同时测定 Mo
	3	铝 (>0.001%Fe)	4g 样品溶于含 0.5ml30%H_2O_2 的 40ml 浓 HCl 和 50ml 水中，煮沸，水稀释至 100ml，取此液 50ml，蒸发到 20ml，加 0.25ml $0.05mol \cdot L^{-1}$品红酒精溶液，水稀释至 25ml	$AlCl_3$	(i<0)～−0.6	—	从零电流线测量 i_d 并做空白校正能同时测定 Cu、Pb
	4	黄铜，青铜，(Al 合金，铁钒合金、锰青铜等) (0.1%～52% Fe)	用加热的 20ml 浓 HCl 溶解(含 20mg 铁)的样品加几滴 HNO_3 蒸发再加 20ml 浓 HCl 蒸发保持 25ml $7.75mol \cdot L^{-1}$HCl。以(30～40)ml 异丙醚萃取 3 次，合并有机层，加入 10ml 水，饱和 Na_2CO_3，在水层加数滴浓 HCl 到沉淀溶解，然后加 1gNa_2SO_3，加水稀至 100ml，取此液 1 份加 $1mol \cdot L^{-1}$ 草酸钾到 pH4.8(小心空气氧化)	1 草酸钾(pH4.8)	(−0.05～−0.6)	(−0.24)	防止空气把 Fe(Ⅱ)再氧化，用银还原铜分离除去
	5	钴盐	样品分解后调整 pH=5～6，将 5ml 含有 $1mol \cdot L^{-1}$ Co^{2+} 的试液与 5ml$2mol \cdot L^{-1}$乙二胺酒石酸，1ml $2mol \cdot L^{-1}$ $Na_4P_2O_7$ 溶液混合，水稀至 20ml	$0.5mol \cdot L^{-1}$乙二胺酒石酸-$0.1mol \cdot L^{-1}K_4P_2O_7$	(i=0)→	−0.45 Cu：−0.25 Ni：−1.04	同时测定 Cu 和 Ni。此法能用于测定在 Zn 中的 Cd、Cu、Fe、Pb 或测定 Al、Ni 中的 Cu、Fe
	6	铅 (>0.0005%Fe)	参考 Bi.6		—		
	7	矿石	参考 Mn.5	—	—	—	
	8	水样(矿水，水泥灌浆水铝土矿残余物) (10～20)mgFe/升	参考 Mn.5	—	—	—	

续表

被测元素	方法编号	分析对象	样品分解和测定	支持电解质	波记录 E/V	$E_{1/2}/V$	备注
Fe	9	锌 (>0.00005%Fe)	参考 Pb.10 过滤除去硫化物后，蒸发到冒烟，加 2ml 支持电解质	2.5g $(NH_4)_2SO_4$ + 20ml 2%明胶 + 180ml 水	$(i=0)\to$	—	从零电流线测量 i_d 做空白校正值
Ga	1	烟道灰 (0.01%～0.8% Ga)	Na_2CO_3 熔融(0.5～1)g 样品，用水浸取，过滤，去掉 SiO_2 蒸发滤液到一半体积使成为(1～1.5)mol·L^{-1}HCl 溶液。趁热通 H_2S 沉淀，过滤，滤液蒸发到 50ml，加饱和 $Na_2S_2O_3$ [Fe(Ⅲ)→Fe(Ⅱ)]和同体积的浓 HCl，用 30ml 乙醚萃取两次，合并二次萃取液，蒸去乙醚，溶于(1+1)HCl 中，用 2mol·L^{-1}NaOH 沉淀 Fe(Ⅲ)过滤，重复沉淀一次。使滤液形成为(10～15)%硫酸溶液，在 10℃，以 6%铜铁试剂沉淀，放置半 h，过滤用 5%H_2SO_4 洗涤，沉淀在 1000℃灼烧，加入(2～3)g$KHSO_4$ 熔融 Ga_2O_3。熔块溶解在 1%HCl 中，用水稀至 50ml，全部溶液蒸干，溶于(1～3)ml 热水，支持电解质稀至 25ml	含有 $2NH_4Cl$ 的浓氨水	$-1.2\to$	-1.6	—
	2	烟道灰	从 HCl 溶液中用乙醚萃取分离 Ga。用5.5mol·L^{-1}HCl 洗乙醚，加(1～2)ml 水蒸发，加 1 滴金莲橙 00 以 5%氨水中和，用稀 HCl 调节 pH=2～2.5，加 0.5gKSCN 和 1gNH_4Cl，水稀至 10ml，在 80℃的恒温池中测定极谱	5%KSCN-10% NH_4Cl	—	—	大量 Fe 用汞阴极电解分离
Ge	1	烟道灰 (>0.009%Ge)	0.5g 样品用 NaOH + Na_2O 熔融，水浸取熔块，用 H_2SO_4 + 浓 HCl 中和，稀至 70ml，蒸馏出 30ml，再用浓 NaOH 稀至 50ml，取此液(20～30)ml，用 NaOH 中和(1+4)H_2SO_4 调到微酸性，加 10ml 2mol·L^{-1} Na_2CO_3，5ml 0.1mol·L^{-1} EDTA，0.5ml 明胶水稀至 50ml	0.4Na_2CO_3-0.01 EDTA	$-1.0\to$	-1.55	如果用 HF 除去 SiO_2，甚至 0.002% Ge 也能测定
	2	闪锌矿，黑幼铜矿	(2～5)g 样品溶于(10～30)ml(1+1)硝酸、硫酸中，加硫酸蒸发三次，水稀释蒸馏之后按 Ge.1 步骤进行	—	—	—	记录极谱图以前用碘液(淀粉为指示剂)把 As(Ⅲ)氧化为 As(Ⅴ)
	3	矿石 (0.0001%以上 Ge)	(2～5)g 样品加磷酸，硝酸和氢氟酸分解，10mol·L^{-1}HCl-CCl_4 萃取 Ge.在有机相加入少量水并碱化，蒸干，加支持电解质，1 滴 10%EDTA 测定	NH_4OH-NH_4Cl-Na_2SO_3	$-1.1\to$	-1.47	—
I	1	氯化钠 (痕量的 I^-)	20g 样品溶于 50ml 水中，取此液 10ml，加 1ml 水，1ml5mol·L^{-1}NaOH 与饱和的溴水混合，加数滴 0.25%明胶	—	$-0.8\to$	-1.2	在酸性溶液中用溴氧化能满意测定氯化钠中 0.7mg·L^{-1}碘

续表

被测元素	方法编号	分析对象	样品分解和测定	支持电解质	波记录 E/V	$E_{1/2}$/V	备注
In	1	铍化合物	10g样品溶于100ml 6.5mol·$L^{-1}H_2SO_4$,水稀至200ml,氯仿-8-羟基喹啉萃取除去Be,然后乙醚萃取除去Fe+Mn,析出来的铟盐溶于1ml 20%盐酸中,加0.5ml6.8%甲酸钠,0.5ml 20%N_2H_4·2HCl和淀粉	HCl·HCOONa-N_2H_4·2HCl	−0.2~−0.8	—	—
	2	铅合金(0.01%~0.05% In)	样品溶于HCl,加2ml浓H_2SO_4,蒸发,水稀至100ml,取此液10ml,与支持电解质混合	0.05mol·L^{-1} NH_4Ac(pH=3.9~4.2)	−0.2~−0.8	−0.51	如存在还原铁,用盐酸羟胺除去
	3	矿物(0.005%~0.2% In)	10g样品溶于60ml王水中,煮沸,加40ml浓H_2SO_4蒸至冒烟,加250ml水,煮沸,过滤,滤液中加H_2O_2,煮沸,冷却,通入氨水使产生$In(OH)_3$沉淀,沉淀溶于5mol·L^{-1}HCl将此液倒入装有Wofatit L-150离子交换剂的柱子,用4mol·L^{-1} HCl洗柱子,加140ml 0.1mol·L^{-1}HCl,通NH_3生成$In(OH)_3$沉淀,并溶于10%酒石酸	10%酒石酸	−0.2~−0.8	−0.55	—
	4	锌(>0.005%In)	样品溶于浓盐酸,每1g样品加1.7ml0.5mol·$L^{-1}NH_4Cl$,通氨气沉淀$In(OH)_3$,过滤用1%NH_3水洗涤,(In、Bi、Fe氢氧化物)沉淀溶解于10%酒石酸中	10%酒石酸	−0.2~−0.8	−0.55	—
	5	金属铅(或镉)	称含铟0.2mg以上样品,加HCl稍后加HNO_3溶解,蒸至近干,加氢溴酸,蒸至近干,加$BaCl_2$、H_2SO_4蒸发至冒烟,加支持电解质,铁粉,干过滤	4mol·L^{-1}KBr-1.4mol·$L^{-1}H_2SO_4$	−0.4~−0.7	−0.55	测定液中含50mg镉不干扰
Mn	1	锌合金(0.1%~1%Mn)	0.5g样品溶于8ml 6mol·L^{-1}HCl+1ml30% H_2O_2,加支持电解质,其配制如下:*1米吐尔溶液:0.1g米吐尔,3g$Na_2SO_3$5ml浓HCl溶于100ml水 *2KCN溶液:326g KCN,200gNaOH溶于1L水。*3NaOH溶液:400g NaOH50gNa_2SO_3溶于1L水	2ml饱和Na_2SO_3+3ml米吐尔溶液+10ml(1+1)氨水+15mlKCN溶液+5mlNaOH溶液,水稀至50ml	(i=0)~−1.2	—	KCN掩蔽Cu、Zn。在分离Fe、Mn和Pb之后,也能测定黄铜中Mn
	2	铝(0.2%~2%Mn)	同Mn.1,支持电解质配制如下:*1酒石酸钠钾溶液:500g酒石酸钠钾+10ml饱和Na_2SO_3溶于1L水。*2 KCN溶液:164gKCN+200gNaOH+10ml饱和Na_2SO_3溶于1L水	3ml米吐尔(同Mn.1)+15ml酒石酸钠钾*1+10 ml KCN *2水稀至50ml	(i=0)~−1.2	—	镍干扰测定
	3	镁(>0.5%Mn)	1g样品溶于30ml水和浓HCl中,水稀至250ml(pH3.8)放置(3~4)h,取此液15ml与支持电解质混和	3.5%HAc	−1.3~−1.7	—	如从i=0开始记录至−1.8能同时测定Pb(>0.1%),Zn(>1%)和Al

续表

被测元素	方法编号	分析对象	样品分解和测定	支持电解质	波记录 E/V	$E_{1/2}$/V	备注
Mn	4	镍(>0.01%Mn)蒙乃尔合金(0.5%~3%Mn)	1g样品溶于10ml(1+1)HCl和5ml(1+1)HNO_3,水稀至100ml,取此液10ml,加2ml浓氨水,5ml10%$(NH_4)_2CO_3$和2ml30%H_2O_2,过滤氢氧化物沉淀溶于(1+1)HCl和6%H_2SO_4,加1ml(1+1)HCl用支持电解质稀至20ml	0.15mol·L^{-1}三乙醇胺+1.5mol·L^{-1}NaOH通氧气氧化	(i=0)~−1.3	−0.49	能同时测定Fe(Cu、Ni)
	5	铁矿,矿水等	2.5g样品加碱熔融,HCl浸取熔块,水稀至250ml(使溶液最后酸度为1mol·L^{-1}HCl),取此液2ml与支持电解质混合	同Mn.4	(i=0)~−0.7	−0.49	同时测定Fe,用Zn还原,Cu^{2+}和Pb^{2+}除去干扰,以EDTA掩蔽Ca^{2+},可用于水泥和矿渣中Mn的测定
Mo	1	Fe-Mo-Ni合金,透磁钢等(2%~5%Mo)	0.2g样品溶于10ml 8mol·L^{-1}HCl−40ml浓H_2O_2,取此液20ml和支持电解质混合	0.5mol·L^{-1}柠檬酸+0.75mol·$L^{-1}$$H_2SO_4$+明胶	(i=0)~−1.2	−0.35, −0.86	Hg/$HgSO_4$为阳极,第一波与Fe波重合,测量第二波的波高
	2	钢(Mo在大量范围)	样品溶于HNO_3-HCl,通H_2S,生成MoS_3沉淀,过滤,沉淀溶于10mol·$L^{-1}$$H_2SO_4$	10mol·$L^{-1}$$H_2SO_4$	(i=0)~−0.8	—	—
	3	矿物(0.1%~40%Mo)	样品溶于浓HNO_3,加HCl蒸发,调节pH至4,水稀至一定体积	0.1mol·L^{-1}HAc-NH_4Ac-EDTA(pH4)	−0.2~−1.2	−0.63	Bi,Cu,Fe,Tl和大量Pb干扰,适于测W中Mo
	4	钛(0.03%~5%Mo)	1g样品溶于30ml浓HCl,乙醚萃取Mo,蒸去乙醚,加HNO_3和$HClO_4$,溶解,蒸发至冒烟,加15ml水,4ml0.1%明胶,水稀至50ml	$HClO_4$	+0.3~−0.1	±0.0	锡和大量铁干扰
	5	铜钼矿(0.0001%~0.05%Mo)	0.1g样品,NaOH或Na_2O_2熔融,用水浸取熔块稀至100ml,过滤,取滤液5ml,用H_2SO_4中和至中性,加入1ml 12.5mol·$L^{-1}$$H_2SO_4$,4ml 0.7mol·$L^{-1}$苯羟乙酸,30ml 6.67%氯酸钾水稀至50ml	0.25mol·L^{-1}硫酸-0.056mol·L^{-1}苯羟乙酸-4%氯酸钾	0.0~−0.6	−0.3	钨有干扰
Na	1	铝(0.001%~0.01%Na)	2g样品溶于60ml(1+1)HCl,蒸发至近一半,通入氯化氢气达到饱和,过滤,取滤液25ml于铂皿中蒸发,加两滴HCl稀至100ml,加1滴H_2O_2,用氨水沉淀Fe(Ⅲ),过滤。滤液蒸发近干,在350℃加热3min,加2ml水,0.2ml$(CH_3)_4NOH$,一滴2mol·$L^{-1}$$H_3PO_4$	0.1mol·$L^{-1}$$(CH_3)_4NOH$	−1.5~−2.2	−2.1	—
	2	Al_2O_3(0.001%~3%Na)	0.5g样品溶于10ml9mol·L^{-1}的H_2SO_4中蒸发,加20ml水加热,冷却稀至25ml,取此液1ml加5ml支持电解质	21g$(C_2H_5)_4NBr$+100ml水+12gAg_2O,10min后,过滤,使用	−1.5~−2.2	−2.1	乙醚萃取分离Fe后,能用于氧化铁中钠的测定。钙成为$CaCO_3$沉淀和铜成为CuS沉淀

续表

被测元素	方法编号	分析对象	样品分解和测定	支持电解质	波记录 E/V	$E_{1/2}$/V	备注
Na	3	铝的粗制品及中间物	0.2g 样品溶于 1ml 30%$HClO_4$ 和 5ml40% HF，蒸发，加 1ml10% HCl，放置 15min，加 50ml 水，加热，加 2ml10%H_3PO_4 用水稀至 200ml，取此液 2ml，按下面配方加LiOH 和水 Na_2O w=% | LiOH | 水 0～8 | 1ml0.15 mol·L^{-1}（含有 1.4m mol·L^{-1} NaCl） | 0.5ml 4～22 | 0.6ml0.5 mol·L^{-1} | 5ml 18～60 | 1.8ml0.5 mol·L^{-1} | 稀至 5 ml 得到的导数极谱图与标准比较	LiOH	—	—	—
	4	陶瓷	(5～20)mg 样品溶于 0.3ml1mol·L^{-1} H_2SO_4 和(0.5～1)ml40%HF，蒸发，加(1～2)滴1mol·$L^{-1}H_3PO_4$，1ml0.5mol·$L^{-1}(CH_3)_4NOH$，(0.5～1)mlH_2O	约 0.3mol·L^{-1} $(CH_3)_4NOH$	−1.5～−2.2	2.1	—
	5	玻璃	按 Al.2 溶解样品，取出 10ml 溶液，加 10ml 水，摇匀，再取此液 2 毫升，加 0.5ml1mol·L^{-1} $(CH_3)_4NOH$ 和 0.1ml H_3PO_4	0.2mol·L^{-1} $(CH_3)_4NOH$	—	—	汞池阳极
	6	镁	金属镁燃烧成 MgO 后，加支持电解质	饱和 $Ca(OH)_2$	—	—	—
	7	SiO_2 (0.001%～3% Na)	0.5g 样品加 5ml48% HF，重复蒸发 3 次，加水 10ml，煮沸，水稀至 25ml，以下按 Na.2 进行	$(C_2H_5)_4NOH$	—	—	—
Nb	1	矿物	(50～250)mg 样品与 6 倍过量的 Na_2CO_3 熔融，熔块溶于含 Na_2SO_3 和 $HClO_4$ 的水中过滤用 H_2O_2+10ml 1mol·L^{-1} 的 NaOH 浸湿沉淀，加热，加 H_2O_2，过滤再用含(1～2)滴 H_2O_2 的 0.1mol·L^{-1}NaOH 溶液洗涤沉淀，煮沸滤液，加 $HClO_3$，过滤，用 1mol·L^{-1}的 NaOH+H_2O_2 处理沉淀，加酒石酸、煮沸、冷却，通 H_2S(1～2)h。过滤，用 H_2S 饱和的 1%酒石酸溶液洗涤沉淀，煮沸滤液，加 10%H_2SO_4 沉淀铌(Nb)和钽(Ta)过滤，沉淀灼烧至 Nb_2O_5，用 6 倍过量的 Na_2CO_3 熔融，熔块溶于 HCl 气饱和的水中加 10ml 乙二醇，用浓盐酸稀释至 50ml	浓 HCl-20%乙二醇	(i=0)～−0.8	−0.45，−0.69	测量第一个波高，As，Pb，Sb，Sn，U，V，和 W 有干扰

续表

被测元素	方法编号	分析对象	样品分解和测定	支持电解质	波记录 E/V	$E_{1/2}$/V	备注
Ni	1	铝合金 (0.1%~1%Ni)	a)(<2%Cu)1g样品溶于20ml30%NaOH，加入含0.5gKClO₃，热的40ml30%H_2SO_4中*用水稀至100ml**。取此液50ml，加10ml40%柠檬酸，25ml浓氨水，水稀至100ml。再取此液10ml，加10ml支持电解质水稀至25ml b)(>2%Cu)从"*"开始水稀至75ml，通H_2S沉淀CuS，水稀至100ml，取此液50ml煮沸，从"**"以后按a)进行	100ml浓氨水+100gNH_4Cl+100gNa_2SO_3+800ml 1%明胶	0.8~-1.5	-1.1 Zn：-1.58	能同时测定(0.1~0.5)%Zn
	2	Al-Mg-Zn合金 (0.1%~0.5%Ni)	参考Cu.2	—	—	—	—
	3	Fe与Cr、Mo、Si、Ti、V、W的合金 (0.2%~1.5%Ni)	参考Cu.10	—	—	—	—
	4	Ti、W合金 (3%~5%Ni)	参考Co.1	—	—	—	
	5	Ti合金 (0.2%~5%Ni)	参考Co.5	—	—	—	
	6	钴盐 (>0.001%Ni)	参考Fe.5	—	—	—	—
	7	钴	溶解2g样品在25ml 3:2 HNO_3煮沸，加15ml32%的HCl蒸干，重复3次，水稀至200ml，取此液25ml，加2.5ml吡啶，2.5ml0.2%明胶，水稀至50ml	吡啶	-0.7~-1.2	-0.78	—
	8	铜 (0.0005%~0.1%Ni)	参考Zn.10		—	—	—
	9	矿石 (0.1%~2%Ni)	(5~6)g样品溶于含0.1gKClO₃的浓HCl，蒸干，加3ml浓HCl和200ml热水，加$BaCO_3$沉淀，水稀至500ml，取此液20ml，加1.5ml 1mol·L^{-1}KCN，0.25ml1%明胶	0.1mol·L^{-1} KCN	-0.6~-1.6	-1.42	酸不溶矿用Na_2CO_3熔融
	10	铅 (>0.001%Ni)	参考Bi.6	—	—	—	—
	11	钢	1g样品溶于50ml(1+1)的HCl+5ml浓HNO_3，蒸发，水稀至50ml，取此液5ml，加25ml1mol·L^{-1}NaF，pH调到4.5，加1ml0.2%明胶，水稀至50ml、干过滤	0.5mol·L^{-1}NaF (pH=4.5)	-0.8~-1.3	-1.16	也适用矿石中Ni的测定
	12	钢 (2%~15%Ni)	参考Co.4	—	—	—	—
	13	矿石	0.2g样品溶于10mlHCl。加热，加HNO_3蒸干，加H_2SO_4蒸至冒烟。加2ml(1+1)HNO_3，2.5ml吡啶，水稀至50ml	吡啶-氯化吡啶 (pH=5.5)	-0.6~-1.0	-0.79	铜含量高时干扰
Pb	1	Al-Cu-Zn合金 (0.01%~1%Pb)	参考Bi.1	—	(i=0)~-0.7	—	—

续表

被测元素	方法编号	分析对象	样品分解和测定	支持电解质	波记录 E/V	$E_{1/2}$/V	备注
Pb	2	铝合金 (0.03%～3%Pb)	0.2g 样品溶于 5ml 5mol·L^{-1}盐酸(80℃)，0.4ml 饱和 K_2CO_3，加热、冷却，加 8ml 1mol·L^{-1} Na_2CO_3，0.5ml2mol·L^{-1} NH_2OH，0.5ml2mol·L^{-1} KSCN 水稀至 25ml，过滤	NaCl-KSCN	−0.4～−1.0	−0.38	如果有 >0.5%Cu 存在要生成 $Cu_2(SCN)_2$ 沉淀，Fe^{3+} 被 NH_2OH 还原为 Fe^{2+}
	3	Cu-Pb-Sb-Sn 合金 (<70%Pb)	0.2g 样品溶于浓 HCl 和 $KClO_3$，蒸发至小体积，用 HCl 稀至 50ml，取此液 10ml，加 10ml25%KOH，5ml2%NH_2OH·HCl 和 2ml1%明胶	KOH-KCl	(i=0)～−0.6	−0.8	汞池阳极
	4	铝(Al) (>0.001%Pb)	参考 Fe.3	—	—	—	—
	5	锑 (0.1%～20%Pb)	0.2g 样品溶于 5ml40%酒石酸钠钾和 3ml 浓 HNO_3，加 2 滴 HCl，煮沸，加 5ml40%酒石酸钠钾，25ml 水，5ml 10mol·L^{-1} NaOH，用 (1+3)HNO_3 中和至甲基红变色，水稀至 50ml	1mol·L^{-1} $NaNO_3$-2%$KNaC_4H_4O_6$	−0.2～−1.0	−0.54	
	6	铍 (0.01%～1%Pb)	2g 样品溶于 30ml 浓 HCl，水稀至 100ml	HCl	−0.3～−0.7	−0.43	能同时测定 Cd 和 Zn
	7	青铜 (0.1%～25%Pb) (Cu-Pb，Ag-Cu-Pb-Sn)合金	1g 样品溶于 15ml(1+1)HNO_3，水稀至 50ml，过滤，取滤液 10ml 与支持电解质混和	12.5%Na_2SO_3-0.4mol·L^{-1}KCN-2.5mol·L^{-1}NaOH	(i=0)～−1.0	−0.80	1%Fe、Mn 或 Ni 不干扰，低浓度的 Pb 则用 0.8mol·L^{-1}KCN
	8	镁 (>0.1%Pb)	1g 样品溶于 30ml 水与浓 HCl，调节 pH 至 3.8 水稀至 250ml，放置数小时	HCl-KCl	(i=0)～−1.8	—	能同时测定 Al，Pb，Zn，Mn 参考 Mn.3
	9	钢铁	5g 样品溶于 50ml(1+1)HCl，用(1+1)HCl 稀至 50ml，取此液 2ml 与支持电解质混和、煮沸、冷却	8%HCl-2mol·L^{-1} HCOONa-4% N_2H_4·2HCl	(i=0)～−0.8	−0.45 Cu：−0.25	汞池阳极，同时测定 Cu，HCl + $KClO_3$ 分解含碳化物样品
	10	电解锌 (>0.0001%Pb)	(5～9)g 样品溶于(1+1)HNO_3，加氨水直到沉淀全部溶解，加$(HN_4)_2S$。过滤重复 3 次，加 2 滴 HNO_3 溶解沉淀，蒸发，加滴 H_2SO_4 蒸至冒烟通 H_2S 使 Bi^{3+}，Cd^{2+}，Cu^{2+}，Pb^{2+}，Sn^{2+}和 Tl^{+}成硫化物沉淀溶解在 HCl 和 2 滴 HNO_3 中，蒸干，加 2ml2%中性酒石酸钠	2%$Na_2C_4H_4O_6$	(i=0)→	−0.54	同时测定 Bi Cd，Tl，Fe。没有 KCN 时，Pb Tl 和 Cd 产生一个联波，Bi，Cd，Fe，Tl 存在时加 0.3mlKCN (10gKCN + 15gKOH/100ml)掩蔽
	11	锌矿石 (>0.01%Pb)	1g 样品溶于 10ml 浓 HCl，加热除去 H_2S，加浓 HNO_3 煮沸，水稀至 20ml，加 0.2g 铝，水稀至 50ml	HCl-HNO_3	−0.2～−1.0	−0.45 Cd：−0.6	同时测定 Cd (>0.01%)。用于矿的分析 (>0.0005%Pb)：溶分离了的硫化物于 Br_2 + HNO_3 中以酒石酸钾钠为支持电解质测定 Cu、Pb、Cd

续表

被测元素	方法编号	分析对象	样品分解和测定	支持电解质	波记录 E/V	$E_{1/2}$/V	备注
Pb	12	锌 (0.0005%～0.01%Pb)	5g 样品溶于 HCl，加热，加 3 滴饱和 $KClO_3$，煮沸。水稀至 20ml；a)取此液 5ml，用氨水中和至甲基紫变色，水稀至 7ml；b)取此液 5ml 加 2ml 饱和 KBr；c)取此液 5ml，水稀至 10ml	a) NH_4Cl	a)−0.2～−0.8 b)−0.2～−0.6 c)(i=0)～−0.3	—	a)同时测定 Cd b)同时测定 Pb 和 Sn c)同时测定 Cu
	13	铅锌精矿 (约 78%Pb)	0.1g 样品溶于(1+1)HCl+(1+1)HNO_3，蒸至近干，加 30ml30%NaCl，2ml5%NH_2OH·HCl，加热加几滴次甲基蓝稀至 50ml	NaCl-NH_2OH-HCl	−0.3～−0.6	—	同时测定 Zn(−0.9V～−1.2V)
	14	矿石 (0.01%～5%Pb)	(0.1～0.3)g 样品，加 HCl-HNO_3 溶解，蒸至近干，加盐酸反复蒸干两次，冷却，加 8 滴(1+1)HCl，少许抗坏血酸，10ml 支持电解质	0.2mol·L^{-1}HCl-1mol·L^{-1}NaAc	−0.3～−0.7	−0.5	同时测定 Zn(−0.8V～−1.2V)
	15	黄铜	(0.5～2)g 样品溶于硝酸加饱和 NH_4Cl、$Fe(NO_3)_3$，加热用氨水中和并过量 5ml，过滤，沉淀中加 HCl、$HClO_4$、HBr 加热至冒烟，重复一次，加 10ml 浓 HCl，抗坏血酸，1ml1%明胶水稀至 50ml	HCl	−0.3～−0.7	−0.5	
Pt	1	催化剂	(2～3.5)mg 样品，加 25ml 水，25ml32%HCl，5ml20%$TiCl_3$ 混合液，煮沸 10min 后，过滤。沉淀在 650℃灼烧(2～3)h，加 1ml 浓 HCl 和 1ml 浓 HNO_3、加热 10min 溶解、加 10ml 水过滤，用水洗涤使总体积为 35ml，加 2.5ml20%NaOH 使溶液呈碱性，加 2ml 缓冲液(pH7)，0.5ml1%明胶，水稀至 50ml	0.5mol·L^{-1} $NaNO_3$(pH7)	(i=0)～−0.8	—	—
Re	1	铜和钼产品材料 (0.03%～0.3%Re)	1g 样品与 3gCaO 在(600～700)℃熔融 2h，用 150ml 水浸取熔块，煮沸 1h，过滤，滤液稀至 250ml；a)(0.05%～0.3%Re)取此试液 50ml 蒸至 10ml，加 10ml7mol·L^{-1} H_2SO_4 用水稀至 25ml；b)(0.03%～0.3%Re)在样品中加 1.2gNaH_2PO_4+1.5gKCl，滤入含 0.6ml 10%NaH_2PO_4 的 50ml 容量瓶，使达到刻度为止	a) 2.5mol·L^{-1} H_2SO_4 b)磷酸盐缓冲液(pH7.8)	(i=0)→ —	−0.3(第一波) −1.5	含 0.001% Re 样品溶液可用这方法氢催化波
	2	矿石 (>0.0001%Re)	(0.1～0.2)g 样品与 MgO 烧结，用水浸取、加 20ml20%Na_2SO_3 水稀至 50ml，干过滤	Na_2SO_3	−1.30～−1.80	−1.59	—
S	1	石油 (0.5～10)μg·g^{-1}	取(2～40)ml 样品，用 900ml 甲醇、95ml 吡啶，5ml 浓 HCl 配成的溶液，稀至 200ml	a)甲醇-吡啶-HCl b)含 0.2mol·L^{-1} NH_4Ac 的冰 HAc	(i=0)～−1.0 (i=0)～−1.0	−0.50 −0.39	— —

续表

被测元素	方法编号	分析对象	样品分解和测定	支持电解质	波记录 E/V	$E_{1/2}$/V	备注
S	2	铁矿	0.1g样品加10ml逆王水(3份HNO_3,1份HCl),10滴Br_2蒸干,加15ml50%柠檬酸,20毫升铅标准溶液,1ml1%明胶稀至100ml,取上层清液加少许抗坏血酸	7.5%柠檬酸	−0.45～−0.85	—	由铅的量计算SO_4^{2-}
Sb	1	铅(2%～5%Sb)	2g样品溶于含(2～3)滴溴素的浓HCl中,煮沸,用(2+1)HCl稀至50ml	8mol·L^{-1}HCl	(i=0)～−0.4	−0.26	在−0.35V Sb(Ⅴ)→Sb(Ⅲ); Sb(Ⅲ)→Sb(0)Bi,Cu和Sn有干扰,此法可用于铅、镁合金
	2	铅(0.0005%～0.1%Sb)	10g样品与4gKOH-6gNaOH熔融,加(3～5)ml水浸取,加10%Na_2S,过滤,滤液加60ml浓HCl,蒸发至50ml滤去硫,加3gNaH_2PO_4,煮沸,加明胶,用1:1HCl稀至一定体积	HCl-NaH_2PO_4	(i=0)～−0.4	−0.2	同时测定Sn
	3	矿石	1g样品溶于5ml浓H_2SO_4,煮沸,加10ml水,用浓HCl稀至100ml 含有Bi和Cu的矿石。用1g样品与硫Na_2CO_3熔融,加水浸取,过滤,滤液加入过量HAc,过滤,沉淀溶于25ml 0.2mol·L^{-1} NaOH,煮沸、过滤,滤液加5ml浓H_2O_2,蒸发至25ml,浓HCl稀至100ml	8mol·L^{-1}HCl-0.2mol·$L^{-1}$$NaH_2PO_2$	−0.15～−0.35	−0.24	
	4	白色金属(锡、铅或锑基合金,1%～10%Sb)	0.2g样品溶于浓HCl加$KClO_3$,煮沸,蒸发,浓HCl稀至50ml。取此液(15～25)ml,用(3+2)HCl再稀至50ml,继续加1ml饱和$HgCl_2$和10ml50%NaH_2PO_2(保存在惰性气体中),煮沸,水稀至100ml	HCl-NaH_2PO_2	(i=0)～−0.7	−0.2 Sn+Pb: −0.4	同时测定Sn+Pb。用Na_2S从Sb中分离出大量Pb
	5	矿石(0.05%～5%Sb)	0.2g样品加入H_2SO_4,2gK_2SO_4和一小片滤纸,加热溶解,加2ml(1+1)盐酸,少许抗坏血酸,铁粉,1ml1%明胶稀至100ml	HCl-H_2SO_4	−0.10～−0.40	−0.23	Cu、Mo、W含量较高时有干扰,要事先分离
Se	1	黄铁矿(0.005%～0.05%Se)	5g样品加50mlHNO_3+50mlH_2SO_4,蒸发,加$HClO_4$(或H_2O_2),5mlBr_2+HBr(1+2)蒸馏,取上述溶液10ml重复二次。向馏出液加SO_2和NH_2OH·HCl,过滤分出Se,用水、96%乙醇洗,Se溶于HNO_3和H_2SO_4,蒸至冒烟,用氨水调pH至7.5～8.5,稀至25ml	NH_3 $(NH_4)_2SO_4$ pH=7.5～8.5	−1.0→	−1.44	也适用磁黄铁矿和硫化物矿
	2	硫	(1～2)g样品溶于含(2～3)ml溴素的30ml浓HNO_3煮沸,蒸至冒烟,冷却,加5ml水重复蒸干,加6ml水煮沸,加0.5g $Na_4P_4O_7$,加2滴0.1%酚红用2.5%氨水中和,加0.5ml0.25%明胶水稀至25ml	2%$Na_4P_2O_7$ pH8	−0.8→	−1.2	—

续表

被测元素	方法编号	分析对象	样品分解和测定	支持电解质	波记录 E/V	$E_{1/2}$/V	备注
Sn	1	铝合金 (>0.2%Sn)	1g 样品溶于 50ml 5mol·L^{-1}HCl 再加过量 NaOH，煮沸，水稀至 100ml，取此液 10ml，加 5ml 5mol·L^{-1}HCl	1mol·L^{-1}HCl	−0.3～−0.8	−0.29；−0.56	汞池阳极，Pb 有干扰
	2	矿石 (0.7%～30%Sn)	1g 样品与 8gNa_2O_2 熔融，水浸取熔块，稀至 250ml，过滤，取此液 25ml，用浓 HCl 稀至 50ml	6mol·L^{-1}HCl	−0.4～−0.8	>0，−0.61	测量第二波波高[→Sn(0)]
	3	锡电镀槽 (含锡 65～100 mg·L^{-1})	1ml 样品，水稀至 100ml，取此液 5ml，加 10ml 4mol·L^{-1} $HClO_4$，10ml 2mol·L^{-1}NaCl	2mol·$L^{-1}$$HClO_4$-1mol·$L^{-1}$NaCl	(i=0)～−1.0	—	—
	4	钨精矿	0.5g 样品与 5gNa_2O_2 熔融，用含 1 滴 H_2O_2 的水浸取冷熔块，煮沸，过滤，滤液用水稀至 200ml，加 H_2SO_4 中和至甲基红变色 pH5，取此液 10ml，加 10ml 0.1mol·L^{-1} EDTA，作成在$(NH_4)_2SO_4$中为 0.2mol·L^{-1}，加氨水 pH9，通过硅胶柱，用 6ml 浓 HCl＋70ml 水洗涤柱子，加 21gNH_4Cl，水稀至 100ml	HCl-NH_4Cl	—	—	汞池阳极，测量第二波波高
	5	铅锌矿 (>0.005%Sn)	(0.25～0.5)g 样品与 Na_2O_2 熔融以(1+1)硫酸浸取熔块，煮沸，加 5 滴 10%$BaCl_2$12ml1%明胶、加热，水稀至 50ml，干过滤，取滤液 10ml，加 1.5gNaCl，少许铁粉	NaCl-H_2SO_4	−0.3～−0.7	—	Fe(Ⅲ)，As，Sb，W，Mo，Bi、等要干扰，加铁粉消去
	6	锌 (>0.0015%Sn)	a)5g 样品溶于浓 HCl＋氯水，蒸发水稀至 25ml b)按 a)法，溶解样品，取此液 10ml 蒸发，加水煮沸至锡发生水解，加 HCl，水稀至 10ml	HCl	(i=0)～−1.0		从 a)法得 Pb-Sn 连波高，减去 b)法中 Pb 的波高，即为 Sn 的波高，事先除去 Cu 干扰
Te	1	矿石 (>0.0001%Te)	(0.1～0.5)g 样品溶于 HNO_3，蒸干，加(1＋1)HCl，次亚磷酸钠，过滤，沉淀加氢溴酸-硫酸蒸干，加 10ml 支持电解质	30%NaCl-0.5% NH_2OH·HCl	−0.6～−1.0	−0.82	碳酸钾-亚硫酸钠中可用示波极谱测定
Ti	1	铝合金 (0.06%～0.3% Ti)	2g 样品溶于 30ml6.5mol·L^{-1}NaOH 溶液，水稀至 100ml，过滤，沉淀溶于 26ml 热的 4.5mol·L^{-1} H_2SO_4，用 15mol·L^{-1}氨水中和，加 25ml2mol·L^{-1} H_2SO_4，15g 酒石酸，水稀至 100ml	1mol·L^{-1} $H_2C_4H_4O_6$-0.5mol·$L^{-1}$$H_2SO_4$-1.2mol·$L^{-1}$$(NH_4)_2SO_4$	(i=0)～−1.0	—	
	2	泥土	0.2g 样品与 3g$KHSO_4$ 熔融，用稀 H_2SO_4 浸取，水稀至 100ml，取此液 10ml，加支持电解质混合	1mol·$L^{-1}$$H_2SO_4$-草酸钠饱和的 8%硫脲	(i=0)～−0.8	—	—
	3	铁 (0.1%～2%Ti)	0.2g 样品溶于 5ml25%H_2SO_4 和 1ml (1+1)HNO_3，蒸至冒烟，加水和 3.5g 酒石酸氢钠，用水稀至 25ml，加铝，加热使 Fe^{3+}还原	1.2mol·L^{-1} $NaHC_4H_4O_6$	(i=0)～−1.0	—	—

续表

被测元素	方法编号	分析对象	样品分解和测定	支持电解质	波记录 E/V	$E_{1/2}$/V	备注
Ti	4	矿物（0.05%～40% TiO_2）	1g 样品溶于浓 HF 和 H_2SO_4，加热，用水稀至75ml，用恒电流汞阴极电解分离	1mol・L^{-1} $H_2C_4H_4O_6$-0.5mol・$L^{-1}H_2SO_4$-1.2mol・$L^{-1}(NH_4)_2SO_4$	$(i=0)$～−0.8	—	—
	5	(Nb)铌材料（>0.1%Ti）	0.5g 样品溶于 5ml 浓 HF 和 5ml 浓 H_2SO_4，过滤，滤液为 A 液。渣与 7.5g$K_2S_2O_7$ 熔融，熔块用含(1～2)滴 H_2O_2 的 10% H_2SO_4 浸取，过滤，滤液与 A 液合并，加 60ml 浓 H_2SO_4 并蒸发	70%H_2SO_4	$(i=0)$～−1.0	—	—
	6	钢，镍合金（低%Ti）	(1～2.5)g 样品溶于 12mol・L^{-1} 浓 HCl + 16mol・L^{-1} 浓 HNO_3 (1+1)，加 25ml5mol・$L^{-1}H_2SO_4$ 蒸干，加 20ml 水，恒电流汞阴极电解	1mol・L^{-1} $H_2C_4H_4O_6$-0.5mol・$L^{-1}H_2SO_4$-1.2mol・$L^{-1}(NH_4)_2SO_4$	$(i=0)$～−0.8	—	—
	7	钢铁（0.01%～0.15% Ti）	(0.5～1)g 样品溶于硫酸和硝酸，蒸至冒烟，冷却，加草酸 0.3g，水稀至 50ml，取此液 20ml 加少许铁粉，干过滤	0.5mol・L^{-1} H_2SO_4-0.1mol・L^{-1} $H_2C_2O_4$	−0.2～−0.7	—	—
Tl	1	镉（0.001%～5% Tl）	(10～50)g 样品溶于 30%H_2SO_4，稀至一定体积，取此液 5ml，加入 5ml 含过量的 Na_2SO_3 和纤基乙酸钠的浓 NH_4OH	7mol・$L^{-1}NH_3$-饱和 Na_2SO_3-纤基乙酸钠	$(i=0)$～−0.6	−0.52	—
	2	铟（>0.001%Tl）	5g 样品溶于浓 H_2SO_4 加氨水使 $In(OH)_3$ 沉淀，过滤，重复 3 次，滤液加 30ml10%Na_2S，煮沸，通 2hH_2S 饱和，过滤。硫化物沉淀溶于 10ml 热 HNO_3，加 H_2SO_4 蒸干，加 3ml 50%H_2SO_4 + 50ml 水，通 H_2S 饱和沉淀 CdS + CuS，过滤，沉淀溶解重复一次。沉淀溶于 HNO_3 蒸干，加 1ml(1+1)HNO_3，4ml 水，5ml 支持电解质，记录波 a)分离 S^{2-} 的滤液（含有 $Tl^+ + Zn^{++}$），加 1ml 1:4HNO_3，4ml 水，5ml 支持电解质，记录波 b)	用 Na_2SO_3 饱和的 7mol・L^{-1} NH_3 明胶，少量结晶的 $NH_2OH \cdot HCl$	a)$(i=0)$～−0.9 b)$(i=0)$～−1.2	−0.52	a)是 Cu、Cd 波 b)是 Tl、Zn 波
	3	铟（>0.1%Tl）	0.25g 样品溶于含(2～4)滴浓 HNO_3 的 5ml30% $HClO_4$，蒸发至 1ml，水稀至 25ml，取此液 2.5ml，加 5ml4mol・L^{-1} 乙二胺摇匀，加 1.25ml 8mol・L^{-1}KOH，水稀至 10ml	2mol・L^{-1} 乙二胺-1mol・L^{-1}KOH	−0.2→	−0.48 Cu：−0.60 Pb：−0.79 Cd：−0.98	同时测定 Cu,Pb,Cd
	4	Zn(特殊合金)（0.0005%～0.07%Tl）	(10～50)g 样品溶于 30%H_2SO_4，分离不溶解的 Cu，过滤，滤液稀至 100ml，取此液 5ml，加 5ml 支持电解质混合	7mol・$L^{-1}NH_3$-饱和 Na_2SO_3-纤基醋酸钠	$(i=0)$～−1.2	−0.52	同时测定 0.0005%～0.1%Cd
	5	矿石（>0.0001%Tl）	(0.2～0.5)g 样品溶于王水，1mol・L^{-1} 氢溴酸中，用乙醚萃取，蒸干有机相，加 4 滴 H_2SO_4、$HClO_4$ 蒸至冒烟，加 2ml15% K_2CO_3、5ml6%Na_2SO_3	15%K_2CO_3-6% Na_2SO_3	−0.3～−1.0	—	—
U	1	Pb	样品适当的分解后，加支持电解质	OAc 缓冲液(pH4.6)，0.1mol・L^{-1}EDTA	$(i=0)$～−0.6	−0.34	Cu、Tl 干扰

续表

被测元素	方法编号	分析对象	样品分解和测定	支持电解质	波记录 E/V	$E_{1/2}/V$	备注
U	2	矿物（>0.5%U）	样品与 Na_2CO_3 熔融，以水浸取，分离 SiO_2，用 $1mol \cdot L^{-1}(NH_4)_2CO_3$ 稀至 25ml，取此液 5ml，加 5ml10%（NH_4）$_2CO_3$，0.1g EDTA	$(NH_4)_2CO_3$-EDTA	+0.1～−1.0	−0.8	Pb 干扰
	3	矿石（痕量 U）	样品溶于 15ml 浓 HNO_3+9ml 浓 HCl（或与 Na_2CO_3 熔融）分离 SiO_2，过滤，滤液中加 3g 酒石酸，（20～30）ml $0.2mol \cdot L^{-1}$EDTA，煮沸，冷却，加氨水和 $(NH_4)_2SO_4$ 使其沉淀，通过硅胶柱（$5ml \cdot min^{-1}$）使其分离，用 100ml 水冲洗，再用 5ml 浓 HCl 洗提，蒸发，加 0.5ml 浓 HCl、水，0.2g 抗坏血酸，用 NaOH 中和，加支持电解质	$0.5mol \cdot L^{-1}$ $HClO_4$-$0.5mol \cdot L^{-1}$ NaCl-0.07%百里酚	+0.1～−0.4	−0.25	—
	4	矿石（>0.01%U）	（0.1～1.0）g 样品，溶于 HCl、加 HNO_3 蒸至近干，加硝酸铝用乙酸乙酯萃取，重复 2 次，合并有机相，加热蒸干，加 1ml$HClO_4$ 蒸至近干，加 5ml 支持电解质，少许抗坏血酸	$2mol \cdot L^{-1}$HAc-NaAc	−0.2～−0.6	−0.45	—
V	1	矿石（0.02%～0.5%V）	（0.5～1）g 样品溶于（5～10）ml40%HF，0.5ml（1+1）H_2SO_4，蒸干，6gNa_2CO_3，1g$Na_2B_4O_7$ 熔融，100ml 水浸取，加 Na_2O_2 去还原 MnO_4^-，过滤，滤液中加 HCl 蒸发至 70ml，水稀至 100ml，取此液 25ml，加支持电解质混合	$0.2mol \cdot L^{-1}$ KCN-$0.02mol \cdot L^{-1}$ EDTA	−0.8～−1.7	−1.37	Cr（Ⅵ）干扰
	2	钢等（0.01%～2%V）	（0.5～2.5）g 样品溶于 20ml，$8mol \cdot L^{-1}$HCl，加 5g$Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$，3ml 浓 HNO_3，3ml 浓 H_2SO_4，蒸发，稀释至 75ml，用汞阴极恒电流电解转移至基耶达烧瓶中。加（2～5）ml30%H_2O_2 煮沸，加 2gNa_2SO_3，蒸发至 75ml，加 1gNa_2SO_3、水稀至 100ml，取此液的一半在搅拌时加入无空气的支持电解质	$1mol \cdot L^{-1}$ NaOH-$0.08mol \cdot L^{-1}$ Na_2SO_3	−0.1～−0.6	（−0.46）	防止四价钒在碱性溶液中被空气氧化
W	1	矿石（0.3%～6%W）	0.5g 样品加 5g 碳酸钠熔融，水浸取熔块，过滤，滤液稀至 50ml，取此液 10ml、加支持电解质	0.25ml 5%苯基丙烯酸用 $0.1mol \cdot L^{-1}$ 酒石酸-$4.6mol \cdot L^{-1}$HCl 稀至 50ml	（i=0）～−0.9	−0.35 −0.68	苯基丙烯酸能消去钒的干扰
	2	钢（0.5%～20%W）	样品溶于 $6mol \cdot L^{-1}$ HCl，蒸发，加 80ml，$6mol \cdot L^{-1}$ HCl，2 滴 HNO_3 过滤，得 WO_3 与 KOH 熔融，熔块用 60ml 浓 HCl 浸取，并用浓 HCl 稀至 100ml	浓 HCl	−0.2～−0.6	−0.46	不需除去 SiO_2

续表

被测元素	方法编号	分析对象	样品分解和测定	支持电解质	波记录 E/V	$E_{1/2}$/V	备注
Zn	1	铝合金(0.05%～0.5% Zn)	1g样品溶于20ml30% NaOH，慢慢倒入过量的热的30% H_2SO_4 煮沸，水稀至100ml，过滤，取50ml滤液，加10ml40%的柠檬酸和25ml浓氨水，水稀至100ml。取此液10ml，加10ml支持电解质，水稀至25ml	100ml浓氨水＋100g NH_4Cl＋100g Na_2CO_3＋800ml 1%明胶	−0.8～−1.6	—	—
	2	铝铜合金(杜拉铝)(0.1%～2%Zn)	0.5g样品溶于10ml3.5mol·L^{-1}NaOH，煮沸，稀至20ml，加15mlNH_3-NH_4Cl(每升含53gNH_4Cl与350ml浓氨水)，2ml饱和Na_2SO_3，2ml0.5%明胶，水稀至50ml	NH_3-NH_4Cl-Na_2SO_3	−0.6～−1.6	—	Cu、Fe、Hg、Mn、Ni和Si不干扰
	3	铝-镁-硅合金(0.05%～0.3% Zn)	0.5g样品溶于7ml，1∶1 HCl中，加5ml水，10ml8mol·L^{-1}NaOH，煮沸，加10毫升1∶1氨水，1ml饱和Na_2SO_3和0.5ml0.5%明胶，水稀至50ml	NaCl-NH_3-Na_2SO_3，明胶	−0.8～−1.6	—	-
	4	锑(0.02%～0.2% Zn)	0.4g样品溶于10ml浓HCl，1ml浓HNO_3中，加10ml(1＋5)HCl煮沸，加0.5ml0.5%明胶，40ml(1＋1)氨水，5ml饱和Na_2SO_3，水稀至100ml	NH_3-NH_4Cl	(i=0)～−1.6	—	同时测定Cu(0.02～0.5)%
	5	黄铜(20%～45%Zn)	0.1g样品溶于2ml浓HNO_3，水稀至50ml，取此液5ml加10ml 2mol·L^{-1} NH_3-2mol·L^{-1} NH_4Cl支持电解质	2mol·L^{-1} NH_3NH_4Cl	(i=0)～−1.6	—	同时测定(55～80)% Cu
	6	镉(＞0.007%Zn)	10g样品溶于120ml，(1＋3)HCl，加(2～3)ml浓HNO_3，20ml(1＋3)HCl，5g铝，过滤，用7ml(1＋5)HCl洗涤3次，滤液蒸发至(25～30)ml，水稀至50ml	HCl	−0.8～−1.4	1.2	—
	7	铜(0.00005%～0.1%Zn)	含有1g铜的样品溶于少量的水和HNO_3，加60ml 4mol·L^{-1} NH_3-4mol·$L^{-1}$$NH_4Cl$-1mol·$L^{-1}$$N_2H_4$·2HCl，用水稀至250ml，取部分溶液，用汞阴极(E_{we}＝−0.85V)电解(20～60)min分离铜后，加1滴表面活性剂(Tritonx-100)[①]测定	NH_3-NH_4Cl-N_2H_4·2HCl	−0.8～−1.6		(可同时测定0.0005%～0.1%的Ni) 如果Ni∶Zn≥20∶1，为了测定Ni，在除去部分Ni以后，可在−1.26V电解一部分除去Ni的溶液
	8	金合金(0.001%～1% Zn)	1g样品溶于20ml王水，蒸发，水稀至50ml，加1ml浓HCl和25mlSO_2饱和水溶液，再加10mlSO_2饱和溶液，在水浴上煮沸水稀至100ml，取此液50ml，加4mol·L^{-1} NH_3-4mol·L^{-1} NH_4Cl，明胶，水稀至100ml	2mol·$L^{-1}$$NH_3$-2mol·$L^{-1}$$NH_4Cl$	−0.6～−1.6	−1.38	Au(Ⅲ)＋SO_2→Au(0)

续表

被测元素	方法编号	分析对象	样品分解和测定	支持电解质	波记录 E/V	$E_{1/2}/V$	备注
Zn	9	铅 (0.001%～0.1% Zn)	(25～50)g 样品与 4gKOH-6gNaOH 在 400℃熔融，用 100ml 水浸取熔块，取此液 25ml，加 10ml 浓 HCl，再加浓氨水中和至碱性过量加 1mol·L⁻¹氨水 5ml，水稀至 50ml	NH_3-NH_4Cl	−0.6→	−1.38	准确度和精密度均高
	10	镁合金 (1%～5%Zn)	0.25g 样品溶于 10ml (1+3)HCl，加 10ml 水蒸发，加 35ml 支持电解质，微热，冷却，加 10ml 10mol·L⁻¹ NaOH 和 1ml0.5%明胶水稀至 50ml	在 250ml 水(+NaCl)中加 70gNH_4Cl + 5gNa_2SO_3 + 10g 柠檬酸铵	−0.8～−1.6	—	-
	11	镍、钴 (>0.01%Zn)	2g 样品与 10gNa_2O_2 熔融，用 250ml 水浸取熔块，煮沸 10min，水稀至 500ml，过滤，取此液 250ml，蒸发至 40ml，加 3gNH_4Cl，40ml 浓氨水，1gNa_2SO_3，水稀至 100ml	NH_3-NH_4Cl	−0.6～−1.6	−1.38	—
	12	矿石 (>30%Zn)	1g 样品加热溶于 10ml 浓 HCl，加 5ml 浓 HNO_3，加热用水稀至 20ml，加 0.5ml 饱和 Na_2SO_3，20ml 浓氨水，1ml0.5%明胶，用稀的 Na_2SO_3 稀释至 50ml，取此液 0.5ml，用 2mol·L⁻¹ NH_3-2mol·L⁻¹NH_4Cl 稀至 50ml	2mol·L⁻¹ NH_3-2mol·L⁻¹NH_4Cl	(i=0)～−1.6	—	同时测定铜(>0.01%)和镉(>0.01%)；省略最后用支持电解质稀释
	13	钍 (0.002%～1%Zn)	10g样品溶于10mlH_2O+50ml 浓盐酸中，加 1gNa_2SiF_6，煮沸，蒸发至 20ml，加 25ml2mol·L⁻¹ 磺基水杨酸，4ml0.5%明胶 20ml 浓氨水充分混合调节，pH=8.5±0.2，水稀至 100ml	NH_3-NH_4Cl-磺基水杨酸盐(pH8.5)	−0.6～−1.6		
	14	Al-Fe-Ni-Cu 合金	0.2g 样品溶于硝-硫混合酸(1+2)，电解分离除去铜，蒸至近干，加 5ml HCl，用氨水冲和过量 25ml，加 2ml5%EDTA，10ml8%NaOH，少许 Na_2SO_3、水稀至 100ml	NaOH-EDTA	−1.2～−1.6	—	—

① Tritonx-100 即聚乙二醇辛基苯基醚。

第四节 有机化合物的极谱特性

一、有机化合物在滴汞电极上可还原的原子团和键

在滴汞电极上被还原的有机化合物必须含有强的极性键或不饱和键，表 7-11 列出了一些普通的不可逆的可还原的键和功能团。对于醌类化合物（o-和 p-苯醌衍生物，萘醌，蒽醌，p-氨基酚，各种类型的靛酚类染料、噻嗪、吩嗪，靛蓝磺酸盐和核黄素等）以及下列体系：亚硝基苯-N-苯胺，偶氮苯-二苯肼，阿脲-5-羟基巴比土酸，以及还原型的化合物即氢醌，p-苯二胺，染料的无色形态，二苯肼，N-苯胺，含有烯二醇基团的衍生物（例如抗坏血酸）等为可逆的电极过程。5-羟色满和 5-羟基香豆满氧化时所形成的体系与醌型体系类似。

表 7-11 有机化合物在滴汞电极上可还原的原子团和键[4]

可还原的键、基团	示例
碳-碳键	
>C=C—C=C<	丁二烯
>C=C—C≡C—	二乙烯基乙炔
—C≡C—C≡C—	丁二炔
>C=C—C_6H_5	苯乙烯，芪，1,1-二苯代乙烯
>C=C—Het①	联吡啶乙烯
—C≡C—C_6H_5	二苯乙炔
	萘，蒽，3-甲基胆蒽，晕苯(六苯并苯)
>C=C—CN	丙烯腈②，四氰基乙烯
C_6H_5—C_6H_5	二苯基，2,2-二萘基
	环-辛四烯
	草鎓离子
	薁 1,4-二甲基-7-异丙基-薁(愈创木薁)
>C=C—COOH	反丁烯酸(巴豆酸)③④
—C≡C—COOH	苯丙炔酸
HOOC—C=C—COOH	顺丁烯二酸③，乌头酸(丙烯三羧酸)③，己二烯二酸(粘康酸)
C_6H_4(COOH)$_2$	酞酸②,③ 对酞酸②,③
碳-卤(素)键	
>C—F	6-三氟甲基-7-氨磺酰-3,4-二氢-1,2,4-苯并噻二嗪
—CO—C—F	苯酰甲基氟
>C—Cl	氯仿，DDT，六六六，苄基氯
—CO—C—Cl	二氯乙醛；2,6-二氯环己酮；苯酰甲基氯；三氯乙酸
Het—Br	溴吡啶
C—I	苄基碘
>C—Br	溴代甲烷，四溴化碳
>C=C—Br	二溴乙烯

可还原的键、基团	示例
>C=C—C—Br	烯丙基溴
—CO—C—Br	苯酰甲基溴
O_2N—C—Br	三硝基溴甲烷
C_6H_5—Br	溴(代)苯
C_6H_5—I	碘苯酚，二碘酪氨酸
Het—I	碘吡咯，碘吡啶
碳-氧键	
—CO—C—O—	2-乙酰基乙酰苯，苯乙酰醇，16-羟基-17-甾酮
—C(H)=O	甲醛，香茅醛，桃金娘烯醛，8-氧代樟脑，三氯乙醛，乙二醇醛，赤藓糖，葡萄糖，麦牙糖
>C=C—C(H)=O	丙烯醛④，柠檬醛④，肉桂醛
C_6H_5—C(H)=O	苯甲醛，香草醛，9-蒽醛
Het—C(H)=O	吡咯醛，糠醛，吡啶醛，呋喃甲叉基
—CO—C(H)=O	乙二醛，甲基乙二醛
O=C_6H_4=O	p-苯醌，萘醌，蒽醌
HOOC—COOH	草酸
—CO—	丙酮，6-樟脑，果糖
>C=C—CO—	异丙叉丙酮④，异苧酮④，Δ^4-3-甾酮④，芳庚酮，秋水仙碱，四苯基环戊二烯酮
C_6H_5—CO—	乙酰苯，二苯甲酮，苯偶酰，查耳酮
Het—CO—	乙酰吡啶，吡啶酮，乙酰吡咯，噻嗯基甲酮
	芴酮
	蒽酮，二蒽基
—CO—CO—	丁二酮，环辛二酮，樟脑醌，苯偶酰，吡啶基
HOOC—CO	丙酮酸，二羟乙酸，苯酰甲酸

续表

可还原的键、基团	示　　例
碳-氮键	
$—CO—\overset{\vert}{\underset{\vert}{C}}—\overset{+}{N}\langle$	苯甲酰甲基胺，哌啶乙酰酚酮，甲碘化物，三甲基氨基丙烯醛高氯酸盐，苯甲酰甲基吡啶离子
$CN—\overset{\vert}{\underset{\vert}{C}}—\overset{+}{N}\langle$	氨基乙腈
Het[①]—C—N$\langle$	氨基甲基吡啶，吡哆胺（维生素 B_6 胺）
O═⟨C₆H₄⟩═N	萘醌亚胺
—N═⟨C₆H₄⟩═N	*p*-苯醌二肟，*p*-苯二胺（氧化形），变胺蓝
$\rangle$C═N—	丙酮化亚胺，丁醛肟，异丁基醛腙，乙醛缩氨基脲，17-甾酮甜菜碱腙
—C═N— —N—	偕胺肟，脒
$\rangle$C═C—C═N—	Δ^4-3-甾酮甜菜碱腙
—CO—C═N—	苯偶酰一肟
HOOC—C═N—	丙酮酸亚胺，中草酸腙，*α*-酮酸肟
C₆H₅—C═N—	苄叉苯胺，二羟乙酸亚胺，水杨醛肟，二苯甲酮腙，苯酰肼
Het—C═N—	吡啶并醛肟
—N═C—C═N—	二乙酰二肟
氮-氮键	
—N═N—	偶氮苯，甲基橙，苯并噌啉，甲臢
—N═N— ↓ O	氧化偶氮苯，苯并噌啉一氧化物
$—\overset{+}{N}≡N$	氯化重氮苯，重氮化的对氨基苯磺酸
氮-氧键	
$—NO_2$	硝基甲烷，硝基环己烷，1-硝基-2-丁醇
$\rangle C═C—NO_2$	2-硝基-1-丁烯
$C_6H_5—NO_2$	硝基苯，苦味酸，氯霉素，硝基乙酰替苯胺，1605（硝苯硫磷酯），硝基萘磺酸，硝基四氢化萘，二硝基芴酮
$Het—NO_2$	硝基噻吩，硝基呋喃，硝基吡啶
—NO	蒎烯亚硝基氯化物
C₆H₅—NO	亚硝基苯，1-亚硝基-2-萘酚，2,2-二亚硝基联苯
$\rangle$N—NO	*N*-亚硝基二甲基胺，*N*-亚硝基脯氨酸，*N*-亚硝基苯羟胺
$—O—NO_2$	乙基硝酸盐，环己基硝酸盐，硝基甘油
$\rangle$N→O	腺嘌呤-*N*-氧化物，吖嗪-*N*-氧化物，吡啶-*N*-氧化物
C₅H₅N→O	喹噁啉-*N*-氧化物 吡啶偶姻双-*N*-氧化物
$\rangle$C═N— ↓ O	硝酸试剂
—NHOH	环己基羟胺
C₆H₅—NHOH	苯羟胺
$\rangle$C═N—O—	*o*-甲基苯醛肟
碳-硫键	
—CO—C—S—	苯基苯酰甲基硫化物
$\rangle C—\overset{+}{S}\langle$	三苯氯锍化物，甲基丁基苯酰，甲基锍离子
$C_6H_5—SO_2—$	苯基硫氯化物，二苯砜，硫茚-1-氧化物
$C_6H_5—SO_2SO_2—$	二苯二砜
—CO—C—SCN	2-氰硫基乙酚酮
C₆H₅—SCN	苯硫氰化物
C₆H₅—NCS	苯异硫氰酸盐
C₆H₅—C═S	二苯甲硫酮，硫代苯酰胺
氧-氧和硫-硫键	
—O—OH	乙基氢过氧化物，对异丙基苯氢过氧化物（枯烯氢过氧化物）蒎烯氢过氧化物，对甲基-1,4-二桥氧环己-2-烯异丙烷
—CO—O—OH	过乙酸
—O—O—	二甲基过氧化物，过氧化苯酰
—S—S—	二乙基二硫化物，二苯基二硫化物，胱胺酸（双巯基丙氨酸），双（二-乙基-氨荒酰）二硫化物，硫胺素的氧化态
$—S—SO_2—$	硫硫代硫酸盐

续表

可还原的键、基团	示　　例	可还原的键、基团	示　　例
可还原的五员杂环类		CO N— CO	酞亚胺类
C O CO	苯酞,酚酞	CO CO N	二氧吲哚 吲哚满二酮(靛红)
C NH CO	酞酰亚胺,3-苯异吲哚宁	N Se N	二苯基二-2,1,3-苯硒二唑(二苯二苯硒脑)
C S CO	2-苯甲酰硫代苯甲酸(Ψ-苯酯)	N S N—	3-甲基苯并噻唑酰亚胺
C—CO O C—CO	顺丁烯二酸酐和顺甲基丁烯二酸酐	SO_2 N— CO	邻磺酰苯酰亚胺(糖精)
CO C CO	茚满二酮,(水合)茚满三酮	C=O O	青霉酸,原银莲花素 当归内酯,毛地黄毒素
CO O CO	酞酐	N N ⊕ O O⁻	斯德酮类
N H	假吲哚	N—N N ⊕ O O⁻	Ψ-氧代三氮杂茂类(Ψ-氧代三唑类)
N	咔唑宁	N N + O O⁻	四唑(鎓)盐类
O (−)N—N	吡唑蒽酮	**可还原的六员杂环类**[8]	
N S	噻唑-5-羧酰胺	CO O	袂康酸,γ-吡喃酮
N N S	5-二甲氨基-3-苯基-1,2,4-硫杂重氮盐	CO O	2-苯基苯并对氧杂苞酮类(黄酮类),黄烷醇类
N N S N—	5-甲亚氨基-3-苯基-4-甲基-1,2,4-硫杂重氮灵	CO O	(夹)氧杂蒽酮
		CO O	黄烷酮类
		O	花色苷类

续表

可还原的键、基团	示　　例
可还原的六员杂环类⑧	
N N	马来酰肼，邻二氮杂苯-4-羧酸
N N	嘧啶类，腺嘌呤
N N	吡嗪酸酰胺
N N	1-肼基酞嗪
N N	喹噁啉类
O	异苯噁英鎓盐类
O (+)	罗丹明
CO NH	吖啶酮
N N	吩嗪类，中性红，酚藏花红
N O (+)	噁嗪类，棓花青，放线菌素
N S (+)	吩噻嗪类，亚甲基蓝
CO S	硫杂蒽酮类
CO O	香豆素类
N	菸酰胺，*N*-烷基吡啶鎓离子类，吡啶鎓茂基酐
N	8-羟基喹啉，喹啉羧酸，奎宁，*N*-烷基-喹啉鎓离子
N	白毛茛分碱，酞酰亚胺
N	吖啶类，光泽精
N	*β*-萘喹啉
N N N	氮尿嘧啶
N N N N	蝶啶类，维生素 B_c 蝶呤类
N N N N	异咯嗪类，核黄素
金属有机化合物	
C—Hg	卤化乙基汞，*β*-甲氧基乙基氯化汞，对氯汞基苯甲酸
C—Pb	一氯三乙基铅
C—Sn	二氯二乙基锡，三苯基锡
C—As	二苯基氯化胂，四苯基氯化胂
C—Sb	四苯基氯化锑
C—P	四苯基氯化鏻
C—Se	三苯基氯化硒
C—Te	四苯基氯化碲
—Se— ↓ O	二芳基氧化硒

续表

可还原的键、基团	示　　例	可还原的键、基团	示　　例
和汞形成化合物并显示阳极波的基团⑥		NH—CS—S	巯基苯并咪唑；巯基苯并噻唑；罗丹宁
—SH	缩硫醇；半胱胺酸；谷胱甘肽；2，3-二巯基丙醇；巯基硫胺素	$R—SO_3H$	吡咯和吲哚磺酸；萘酚和萘胺磺酸
$R_2N—C(=S)—S^-$	二乙基二硫代氨基甲酸盐；二硫代氨基乙酸	—N(R)(R)	氨；乙烯二胺；乙烯二胺四乙酸
—NH—CO—NH—	巴比土酸，尿嘧啶	$—NHNH_2$	肼；苯肼
—NH—CS—NH—	硫脲；硫代巴比土酸盐；4-甲基硫代尿嘧啶；二硫代乙内酰脲		

① Het 表示杂环。

② 还原机理不确定。

③ 也包括这些酸的酯。

④ 不饱和羰基化合物，这是根据在还原时所形成的含有饱和酮或不饱和醇或四甲基乙二醇的状况，而列入其他羰基化合物之中。

⑤ 在某些例中，还原的过程是不知道的，对于仅仅包含有完整基团的茚满二酮类和水合茚满三酮的情况，还原能在侧链进行。

⑥ 与汞产生不溶物或络合物的有机化合物的功能团，在这类物质的溶液中由于吸附现象，观察到的阳极波常常复杂化。

二、脂肪烃、芳香烃及其卤化物的极谱特性[3,5,6]

表 7-12　脂肪烃、芳香烃及其卤化物的极谱特性

化　合　物	介　　质	pH	$E_{1/2}$/V (vs. SCE)	I⑥	n	附　　注
乙炔，苯基-	0.175mol・L^{-1} $(C_4H_9)_4NI$ 的 75% 1,4-二噁烷溶液	—	−2.37	—	4	浓度在 2mmol・L^{-1}以上有极大
乙烯						
1,1-二苯基-	0.1mol・L^{-1} $(C_4H_9)_4NBr$ 的乙腈溶液	—	−1.92	5.69	—	
顺-1,2-二苯基-	0.1mol・L^{-1} $(C_4H_9)_4NBr$ 的乙腈溶液	—	−1.81 −2.11	3.66 1.50	—	
反-1,2-二苯基-	0.1mol・L^{-1} $(C_4H_9)_4NBr$ 的乙腈溶液	—	−1.73 −2.06	3.07 1.76	—	
三苯基-	0.1mol・L^{-1} $(C_4H_9)_4NBr$ 的乙腈溶液	—	−1.67	4.84	—	
四苯基-	0.1mol・L^{-1} $(C_4H_9)_4NBr$ 的乙腈溶液	—	−1.62	4.31	—	
乙烯基乙炔	0.05mol・L^{-1} $(C_2H_5)_4NBr$ + 75%二噁烷①	—	−2.40	—	—	
1-乙烯基萘	0.02mol・L^{-1} $(C_2H_5)_4NI$ 的 92%甲醇溶液	—	−2.06	4.4	1.9	
2-乙烯基萘	0.02mol・L^{-1} $(C_2H_5)_4NI$ 的甲醇溶液	—	−2.08	4.3	1.9	
9-乙烯基蒽	0.02mol・L^{-1} $(C_2H_5)_4NI$ 的 92%甲醇溶液	—	−1.78 −2.25	4.5 4.1	—	
丁二烯	0.05mol・L^{-1} $(CH_3)_4NBr$ + 75%二噁烷	—	−2.25	—	—	
丁二炔	0.05mol・L^{-1} $(CH_3)_4NBr$ + 75%二噁烷	—	−2.27	—	—	
二甲富烯	0.175mol・L^{-1} $(C_4H_9)_4NI$ + 75%二噁烷	—	−1.82	—	—	
9,10-二甲基-1,2-并蒽	0.175mol・L^{-1} $(C_4H_9)_4NI$ + 75%二噁烷	—	−2.05 −2.53	—	—	

续表

化　合　物	介　　质	pH	$E_{1/2}$/V (vs. SCE)	I[3]	n	附　　注
二苯并蒽	0.175mol·L^{-1} $(C_4H_9)_4NI$ + 75%二噁烷	—	−2.08 −2.48	—	—	
1,2,5,6-二苯并蒽	0.175mol·L^{-1} $(C_4H_9)_4NI$ + 75%二噁烷	—	−2.07 −2.53	—	—	
二氢化苊	0.175mol·L^{-1} $(C_4H_9)_4NI$ + 75%二噁烷	—	−2.58	—	—	
1,2-二氢萘	0.175mol·L^{-1} $(C_4H_9)_4NI$ + 75%二噁烷	—	−2.57	—	—	
9,10-二氢菲	0.175mol·L^{-1} $(C_4H_9)_4NI$ + 75%二噁烷	—	−2.62	—	—	
三苯甲烷	0.05mol·L^{-1} $(CH_3)_4NBr$ + 75%二氧六环	—	−1.01 −1.68 −1.96	—	—	
丙二烯	0.05mol·L^{-1} $(C_2H_5)_4NBr$ + 75%二噁烷	—	−2.29	—	—	
3-甲基胆蒽	0.175mol·L^{-1} $(C_4H_9)_4NI$ + 75%二噁烷	—	−2.07 −2.47	—	—	
环辛四烯	0.175mol·L^{-1} $(C_4H_9)_4NI$	—	−1.46	—	—	
芴	0.175mol·L^{-1} $(C_4H_9)_4NI$ + 75%二噁烷	—	−2.65	—	—	
苯乙烯	0.175mol·L^{-1} $(C_4H_9)_4NI$ + 75%二噁烷	—	−2.34	—	2	
β-甲基-	0.175mol·L^{-1} $(C_4H_9)_4NI$ + 75%二噁烷	—	−2.54	—	2	
3-苯基茚	0.175mol·L^{-1} $(C_4H_9)_4NI$ + 75%二噁烷	—	−2.65	—	—	
1,2-苯并蒽	0.175mol·L^{-1} $(C_4H_9)_4NI$ + 75%二噁烷	—	−2.03 −2.54	—	—	
3,4-苯并芘	0.175mol·L^{-1} $(C_4H_9)_4NI$ + 75%二噁烷	—	−1.88	—	—	
茚	0.175mol·L^{-1} $(C_4H_9)_4NI$ + 75%二噁烷	—	−2.33	—	—	
芘	0.175mol·L^{-1} $(C_4H_9)_4NI$ + 75%二噁烷	—	−2.10 −2.46 −2.68	—	—	
菲	0.175mol·L^{-1} $(C_4H_9)_4NI$ 的75%二噁烷溶液	—	−2.44 −2.67	—	2 2	
萘	0.175mol·L^{-1} $(C_4H_9)_4NI$ 的75% 1,4-二噁烷	—	−2.49	3.02	2	
1-甲基-	0.1mol·L^{-1} $(C_4H_9)_4NI$ 的75%二噁烷+25%水溶液	—	−2.46	3.87	—	
1,8-二亚甲基-	0.1mol·L^{-1} $(C_4H_9)_4NI$ 的75%二噁烷+25%水溶液	—	−2.55	3.57	—	
1,8,4,5-双（三亚甲基）-	0.1mol·L^{-1} $(C_4H_9)_4NI$ 的75%二噁烷+25%水溶液	—	−2.66	—	—	
1-(1-环戊烯基)-	0.175mol·L^{-1} $(C_4H_9)_4NI$ 的二噁烷溶液	—	−2.25 −2.49	3.03 3.60	2 2	环戊烯的一部分萘的部分
联苯	0.175mol·L^{-1} $(C_4H_9)_4NI$ 的75%二噁烷	—	−2.70			
蒽	0.1mol·L^{-1} $(C_4H_9)_4NBr$ 的乙腈溶液	—	−1.48 −2.06	3.14 1.89	—	
薁	0.175mol·L^{-1} $(C_4H_9)_4NI$ 的75%二噁烷溶液	—	−1.63 −2.28 −2.52	—	—	$E_{1/2}$值随浓度而变化，表中所给值是对于1mmol·L^{-1}而言
二苯碘，二苯氯，二苯酸式硫酸盐或二苯甲苯磺酸盐	0.1mol·L^{-1}磷酸四乙基铵 + 50%乙醇	7	−0.19 −1.14 −1.64	— — —	1 1 2	→$(C_6H_5)_2I$ 可逆[4] →$C_6H_5I+C_6H_6$ →C_6H_6
二氯甲烷	0.05mol·L^{-1} $(CH_3)_4NBr$ + 75%二噁烷	—	−2.29	—	—	

续表

化合物	介质	pH	$E_{1/2}$/V (vs. SCE)	I[3]	n	附注
二氯二氟甲烷	0.175mol·L^{-1} $(C_4H_9)_4NBr$	—	−1.45(MPE)[2]	14.2	—	
1,4-二氯苯	0.02mol·L^{-1} $(C_2H_5)_4NBr$	—	−2.05 (Ag/AgBr)	—	—	
2,4-二氯苯	0.1mol·L^{-1} $(C_2H_5)_4NClO_4$	—	−1.67	2.03	1	
3,4-二氯溴代苯	0.1mol·L^{-1} $(CH_3)_4NCl$	—	−1.77	—	—	
1,2-二碘苯	0.01mol·L^{-1} $(C_2H_5)_4NBr$	—	−1.24	—	—	
1,3-二碘苯	0.02mol·L^{-1} $(C_2H_5)_4NBr$	—	−0.96 (Ag/AgBr)	—	—	
1,4-二碘苯	0.05mol·L^{-1} $(CH_3)_4NI$ + 0.02%明胶	—	−1.48	—	—	
1,4-二溴丁烷	0.05mol·L^{-1} $(CH_3)_4NClO_4$	—	−1.75	—	2	
1,4-二溴代戊烷	0.05mol·L^{-1} $(CH_3)_4NClO_4$	—	−1.79 −2.03	— —	2 2	
α-七氯环己烯	0.1mol·L^{-1} $(C_2H_5)_4NI$+80%乙醇	—	−0.95	—	—	
三氟甲基苯	0.02mol·L^{-1} $(C_2H_5)_4NI$	—	−2.49	10.9	0.5	
α,α,α-三氯甲苯	0.175mol·L^{-1} $(C_4H_9)_4NBr$	—	−0.54(MPE) −1.43	3.13 2.00	— —	
三氯甲烷	0.175mol·L^{-1} $(C_4H_9)_4NBr$	—	−1.32	5.49	—	
α-六氯化苯	0.1mol·L^{-1} $(C_2H_5)_4NI$+80%乙醇	—	−1.98	—	—	
β-六氯化苯	0.1mol·L^{-1} $(C_2H_5)_4NI$+80%乙醇	—	−2.11	—	—	
γ-六氯化苯	0.1mol·L^{-1} $(C_2H_5)_4NI$+80%乙醇	—	−1.57 −2.54	—	—	
δ-六氯化苯	0.1mol·L^{-1} $(C_2H_5)_4NI$+80%乙醇	—	−2.04	—	—	
1,1-双(溴甲基)环丙烷	0.05mol·L^{-1} $(C_4H_9)_4NClO_4$	—	−2.33	—	2	
反二氰基乙烯	0.1mol·L^{-1} $(C_4H_9)_4NClO_4$	—	−1.36	1.10	—	
四氯化碳	0.175mol·L^{-1} $(C_4H_9)_4NBr$	—	−0.33 (MPE)	7.70	—	
四溴化碳	0.175mol·L^{-1} $(C_4H_9)_4NBr$	—	−0.08 (MPE) −1.36	6.43 2.20	—	
甲状腺素	1% $(CH_3)_4NBr$+0.25mol·L^{-1} Na_2CO_3 20%异丙醇	11.3	−1.12 −1.30 −1.51	—	—	
3-甲氧基苄基溴	0.02mol·L^{-1} $(C_2H_5)_4NBr$	—	−0.80 (Ag/AgBr)	—	—	
4-甲基苄基溴	0.25mol·L^{-1}LiCl	—	−1.12	—	—	
	0.02mol·L^{-1} $(C_2H_5)_4NBr$	—	−0.80 (Ag/AgBr)	—	—	
四氯甲烷	0.05mol·L^{-1} $(CH_3)_4NBr$-75%二噁烷	—	−0.74 −1.67	—	—	
丙烯基溴	柠檬酸锂-50%二噁烷	5.95	−1.18	—	2	
2α-氟代胆甾烷酮	0.05mol·L^{-1} $(C_2H_5)_4NBr$-二甲基甲酰胺	—	−2.36	—	2	RF→RH
烷基溴化物						
乙基-	0.01mol·L^{-1} $(C_4H_9)_4NBr$-N,N-二甲酰胺	—	−2.18	5.3	—	
辛基-	0.01mol·L^{-1} $(C_4H_9)_4NBr$-N,N-二甲酰胺	—	−2.29	5.2	—	
新戊基-	0.01mol·L^{-1} $(C_4H_9)_4NBr$-N,N-二甲酰胺	—	−2.45	4.9	—	

续表

化合物	介质	pH	$E_{1/2}$/V (vs. SCE)	I[⑤]	n	附注
3-苯氧基丁基-氯代丙烷基-	0.01mol·L^{-1} $(C_4H_9)_4NBr$-N,N-二甲酰胺	—	−2.08	6.7	—	
氯代丙烷基-	0.01mol·L^{-1} $(C_4H_9)_4NBr$-N,N-二甲酰胺	—	−1.96	—	—	
氯代苯	0.05mol·L^{-1} $(C_2H_5)_4NBr$-二甲基甲酰胺	—	−2.55		2	
α-氯代烯丙基溴	柠檬酸锂+50%二噁烷	5.95	−0.88	—	2	
α-氯代丁醛	0.1mol·L^{-1}LiCl+50%二噁烷	—	−1.33 −1.90	—	—	→丁醛
氯代甲烷	0.05mol·L^{-1} $(CH_3)_4NBr$-75%二噁烷	—	−2.29	—	—	
氯丙烷	0.1mol·L^{-1} $(C_4H_9)_4NClO_4$	—	−2.13	2.28	—	
4-氯硝基苯	—	12.5	−0.91	—	—	
碘代苯	0.05mol·L^{-1} $(C_2H_5)_4NBr$-二甲基甲酰胺	—	−1.64	—	2	
	0.037mol·L^{-1}乙酸盐+0.06mol·L^{-1}LiCl	7	−1.73	2.86	—	
碘乙烷	0.1mol·L^{-1}KCl	—	−1.68	—	—	
碘代环己烷	0.05mol·L^{-1} $(C_2H_5)_4NBr$+二甲基甲酰胺	—	约−2.0	—	—	显著的极大(即畸峰)
1-碘戊烷	0.1mol·L^{-1} $(C_2H_5)_4NI$	—	−1.60	—	—	
碘仿	0.05mol·L^{-1} $(CH_3)_4NBr$+75%二噁烷	—	−0.45 −1.05	—	—	
1-碘-2-甲氧基乙烷	0.1mol·L^{-1}KCl	—	−1.41	—	—	
1-溴-2-乙氧基苯	0.1mol·L^{-1} $(CH_3)_4NCl$	—	−1.99	—	—	
溴代苯	0.05mol·L^{-1} $(C_2H_5)_4NBr$+二甲基甲酰胺	—	−2.24	4.2	2	
α-溴代丁醛	0.1mol·L^{-1}LiCl+50%二噁烷	—	−0.48 −1.91	—	—	→丁醛
溴仿	0.05mol·L^{-1} $(CH_3)_4NBr$+75%二噁烷	—	−0.60 −1.47	—	—	
1-溴代丙烯	0.05mol·L^{-1} $(C_2H_5)_4NBr$+二甲基甲酰胺	—	−2.50	—	2	
溴丙烷	0.1mol·L^{-1} $(C_4H_9)_4NClO_4$	—	−1.35	2.16	—	
溴甲烷	0.1mol·$L^{-1}$$BaCl_2$	—	−1.62(MHE)[③]	—	—	
1-溴丁烷	0.05mol·$L^{-1}$$(CH_3)_4NClO_4$	—	−1.99	—	—	
2-溴氟代苯	0.1mol·$L^{-1}$$(CH_3)_4NCl$	—	−1.69	—	—	
2-溴氯苯	0.1mol·$L^{-1}$$(CH_3)_4NCl$	—	−1.69	—	—	
3-溴氯苯	0.1mol·$L^{-1}$$(CH_3)_4NCl$	—	−1.87	—	—	
4-溴氯苯	0.1mol·$L^{-1}$$(CH_3)_4NCl$	—	−1.96	—	—	
2-溴碘代苯	0.1mol·$L^{-1}$$(CH_3)_4NCl$	—	−1.15	—	—	
滴滴涕	0.01mol·$L^{-1}$$(CH_3)_4NBr$-80%乙醇	—	−0.80	—	—	

① 即1,4-二噁烷。

② MPE——汞池电极。

③ MHE——摩尔氢电极。

④ "→"的右边为还原产物。

⑤ I——扩散电流常数，单位为μA·L·μmol^{-1}·$mg^{-2/3}$·$s^{1/2}$。

三、醇、酚及其衍生物的极谱特性

表 7-13 醇、酚及其衍生物的极谱特性

化合物	介质	pH	$E_{1/2}$/V (vs. SCE)	I①	n	附注
1,1,1-三氯-2-甲基-2-丙醇	0.05mol·$L^{-1}$$(CH_3)_4NBr$	—	−1.15	—	—	
2-甲基-2-(羟氨)-1-丙醇	KOH,2% Na_2SO_3	13	−0.49	2.62	—	氧化波
4-氯苯酚	0.1mol·$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NClO_4$	—	−1.85	2.01	1	
2-碘乙醇	0.1mol·L^{-1}KCl	—	−1.50	—	—	
2-碘酚钠	0.05mol·$L^{-1}$$(CH_3)_4NI$,0.02%明胶	—	−1.66	—	—	
2-巯基乙醇	缓冲液	11.5	−0.54	—	—	
酚	0.1mol·$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NClO_4$	—	−2.10	1.9	1	

① 见表 7-13 注⑤。

四、醛、酮、醌、酰基及其衍生物的极谱特性

表 7-14 醛、酮、醌、酰基及其衍生物的极谱特性

化合物	介质	pH	$E_{1/2}$/V (vs. SCE)	I④	n	附注
乙二醛	0.1mol·$L^{-1}$$NH_4Cl$	—	−1.50	—	—	
乙醛	0.1mol·L^{-1}LiOH	13	−1.81	—	—	
乙醛亚胺	2mol·L^{-1}氨缓冲液	9.3	−1.40	—	—	
乙醛肟	麦基尔文(McIlvaine)缓冲液①+50%乙醇	4.0	−1.58	—	—	
乙醛基苯(苯乙酮)	McIlvaine 缓冲液	7.2	−1.54	—	—	
4-乙酰基苯基甲烷	0.02mol·$L^{-1}$$(C_4H_9)$NI 的 92%甲醇溶液	—	−1.61	3.52	2	
4-乙酰基苯基氯化物	0.02mol·$L^{-1}$$(C_4H_9)$NI 的 92%甲醇溶液	—	−1.65	3.85	2	
4,4′-二乙酰基联苯	0.02mol·$L^{-1}$$(C_4H_9)$NI 的 92%甲醇溶液	—	−1.39 −1.59	3.10 3.40	2 2	
4,4′-二乙酰基苯基甲烷	0.02mol·$L^{-1}$$(C_4H_9)$NI 的 92%甲醇溶液	—	−1.58	7.40	4	
二苯基乙二酮	0.3mol·$L^{-1}$$(C_4H_9)$NBr-甲醇溶液	—	−0.53 −1.26	5.1 3.3	—	
二苯乙醇酮	麦基尔文缓冲液	1.3 11.3	−0.90 −1.51	—	—	
二苯甲酮	麦基尔文缓冲液	1.3 11.3	−0.90 −1.38	—	—	
1,3-二苯基丙酮	0.1mol·$L^{-1}$$(C_4H_9)_4NCl$-0.1mol·$L^{-1}$$(C_4H_9)_4NOH$ 的 80%乙醇	—	−2.10	—	2	
3,5-二甲氧基甲基氢醌	乙酸盐缓冲液-75%乙醇	6.24	−0.16	—	—	
1,1-二氯丙酮	乙酸盐	5.0	−0.57 −1.16	0.98 0.98	—	
1,3-二氯丙酮	乙酸盐	5.0	−0.83 −1.14	0.97 0.97	—	
2,5-二羟基-1,4-苯醌	(羟基甲基)-氨基甲烷	8.0	−0.50	—	—	
N-(2,4-二溴苯基)-*N*-(2-羟基乙基)二氯乙酰胺	麦基尔文缓冲液	—	−0.49	1.29	—	
2,5-二氯-1,4-苯醌	0.1mol·$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NClO_4$	—	−0.18 −0.81	1.91 1.60	1	

续表

化合物	介质	pH	$E_{1/2}$/V(vs. SCE)	I[④]	n	附注
丁二酮	0.3mol·$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NBr$-甲醇	—	−0.74	4.1	—	
丁二酮肟	0.1mol·L^{-1}HCl-15%乙醇	1.1	−0.81	11.5	8	→2,3-二氨基丁烷
陈化后	0.1mol·L^{-1}HCl-15%乙醇	1.1	−0.54	—	8	→2,3-二氨基丁烷
丁烯醛	乙酸盐-50% 1,4-二氧六环	2.0	−0.93	—	—	
	NH_3-NH_4Cl-50% 1,4-二氧六环	11.0	−1.46	—	—	
丁基苯基甲酮	0.1mol·L^{-1}LiOH-50%乙醇	12.8	−1.75	—	—	
犬尿素	BR 缓冲液[②]	1.8 10.9	−0.94 −1.56	—	—	
水杨醛	麦基尔文缓冲液	2.2	−0.99 −1.23	—	—	
1,2,4-三羟基蒽醌	乙酸盐缓冲液-40% 1,4-二氧六环	7.4	−0.70	—	—	
三氯-1,4-苯醌	0.1mol·$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NClO_4$	—	−0.08 −0.78	1.56 1.56	1	
巴豆醛	0.2mol·$L^{-1}$$(CH_3)_4NOH$-50%乙醇	—	−1.38 −1.80	—	—	
双甲氧基苯甲醛	麦基尔文缓冲液	2.2 8.0	−0.93 −1.27	—	—	
N,N′-双(二氯乙酰基)-1,4-二氨基丁烷	麦基尔文缓冲液	—	−0.87	2.71	—	
N,N′-双(二氯乙酰基)-1,6-己二胺	麦基尔文缓冲液	—	−0.78 −1.32	2.69 2.48	—	
N,N′-双(二氯乙酰基)乙烯二胺	麦基尔文缓冲液	—	−1.05	4.42	—	
正辛醛	0.05mol·$L^{-1}$$(C_4H_9)_4NBr$-90%乙醇	—	−2.35	—	2	
正乙酰肼	KOH,2%Na_2SO_3	13	−0.30	6.05	—	
丙烯醛	缓冲溶液	4.8 9至11	−0.83 −1.04 −1.40	— —	— —	
丙醛和高级同系物	0.1mol·L^{-1}LiOH	—	−1.76	—	—	
丙酮	0.1mol·$L^{-1}$$(C_4H_9)_4NCl$-0.1mol·$L^{-1}$$(C_4H_9)_4NOH$	—	−2.53	—	2	
四氯-1,4-苯醌	0.1mol·$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NClO_4$	—	−0.04 −0.82	1.63 1.51	1	
四溴-1,4-氢醌	0.1mol·L^{-1}NaOH	—	−0.32	—	—	
1,1,3,3-四苯基丙酮	0.1mol·$L^{-1}$$(C_4H_9)_4NCl$-0.1mol·$L^{-1}$$(C_4H_9)_4NOH$的80%乙醇	—	−2.05	—	2	
2,3,5,6-四甲基对苯醌	乙酸盐缓冲液-75%乙醇	6.24	−0.14	—	—	
甲基乙二醛	缓冲溶液	7.0	−1.32	—	—	
甲基异丁基酮	乙酸缓冲液-50%乙醇	3.65	−1.26	2.86	—	
甲基异丙基酮	乙酸缓冲液-50%乙醇	3.65	−1.20	3.99	—	
2-甲基-1,4-萘醌	乙酸盐缓冲液-75%乙醇	6.24	−0.17	—	—	
3-甲氧基苯甲醛	麦基尔文缓冲液	2.2 8.0	−1.01 −1.47 −1.32	— —	— —	
4-甲氧基苄基醛	0.175mol·$L^{-1}$$(C_4H_9)_4NI$	—	−1.48(MPE)	1.86	—	
甲醛	0.06mol·L^{-1}LiOH	12.7	−1.75	—	—	
甲醛乙烯基酮	0.1mol·L^{-1}KCl	—	−1.42	—	—	
甲醛次硫酸钠	BR 缓冲液 KCl	6.92 7.97	0.07 −0.07	3.75 3.73	2 2	

续表

化合物	介质	pH	$E_{1/2}$/V(vs. SCE)	I[④]	n	附注
甲磺酰氯	0.1mol·L^{-1}苯磺酸-60%的2-丙醇	—	−0.62	—	—	$C_6H_5SO_3H \to H^+$波在−1.65V
安息香	0.3mol·$L^{-1}(C_2H_5)_4NBr$-甲醇	—	−1.26	5.3	—	
N-对氨苯磺酰乙酰氨	0.1mol·$L^{-1}(C_4H_9)_4NI$	—	−1.85 (Ag/Ag^+)	—	0.35	
对苯醌二肟	0.1mol·L^{-1}NaOH-55%乙醇	—	−1.12	—	6	
异丙叉丙酮	麦基尔文缓冲液-50%乙醇	1.3 11.3	−1.01 −1.60	— —	— —	
地霉素	磷酸盐	8.1	−1.16 −1.41	—	—	
芳庚酚酮	乙酸盐	4.7	−1.20	—	—	
	磷酸盐	7.0	−1.18 −1.48	—		
	碳酸盐	10.0	−1.65			
芳庚酮	布尔顿-鲁宾逊(BR)-80%乙醇	3.0 9.3	−0.80 −1.36 −1.82	— —	— —	
环己酮	0.05mol·$L^{-1}(CH_3)_4NBr$-75% 1,4-二氧六环	—	−2.42	—	—	
	2.5mol·L^{-1} NH_3-1.25mol·$L^{-1}(NH_4)_2SO_4$	9.3	−1.50	—	—	
苯乙醛	0.1mol·L^{-1}LiOH-50%乙醇	12.8	−1.51	—	—	
苯乙醛肟	0.1mol·L^{-1}HCl+KCl-50%乙醇	1.3	−0.77	4.6	4	
苯乙酮肟	0.1mol·L^{-1}HCl+KCl-50%乙醇	1.3	−1.09	4.9	4	
苯甲醛	麦基尔文缓冲液	2.2	−0.96 −1.32	—	—	
苯丙二酮	0.3mol·$L^{-1}(C_2H_5)_4NBr$-甲醇	-	−0.60	4.5	—	
1-苯基丙酮	0.1mol·$L^{-1}(C_4H_9)_4NCl$-0.1mol·$L^{-1}(C_4H_9)_4NOH$的80%乙醇	—	−2.34		2	
苯基苯乙酮	缓冲溶液-60%乙醇	—	−1.53	4.04	—	
苯酰甲基氟	磷酸盐缓冲液	10.5	−1.03 −1.58	3.1 0.45	2 2	RF→RH
苯酰甲基氯	0.05mol·$L^{-1}(C_4H_9)_4NCl$-90%乙醇	—	−0.92	—	2	仅记录RCl→RH的波
苯磺酰氯	0.1mol·L^{-1}苯磺酸-60%的2-丙醇	—	−0.20	—	—	$C_6H_5SO_3H \to H^+$波在−1.65V
对氯代苯磺酰	0.1mol·L^{-1}苯磺酸-60%的2-丙醇	—	+0.05	—	—	
1,2-苯醌	0.1mol·$L^{-1}(C_2H_5)_4NClO_4$	—	−0.31	—	—	
茉莉酮	0.1mol·$L^{-1}(C_2H_5)_4NI$-80%乙醇	—	−1.96 −2.45	—	—	
(水合)茚满三酮	布里顿-鲁宾逊(BR)缓冲液	1.8 10.9	−0.94 −1.56	—	—	
金霉素	磷酸盐	8.1	−1.16 −1.41	—	—	
叔丁基苯基酮	0.1mol·L^{-1}LiOH-50%乙醇	12.8	−1.92	—	—	
胡薄荷酮	0.1mol·$L^{-1}(C_2H_5)_4NI$-80%乙醇	—	−1.74	—	—	
查耳酮	麦基尔文缓冲液	1.3	−0.53 −0.96	—	—	
		11.3	−1.15 −1.64	—	—	
香芹酮	0.1mol·$L^{-1}(C_2H_5)_4NI$-80%乙醇	—	−1.71	—	—	

续表

化合物	介质	pH	$E_{1/2}$/V(vs. SCE)	I[④]	n	附注
香茅醛	0.1mol·$L^{-1}(C_2H_5)_4NI$	—	−2.23	—	—	
苄侧素	布里顿-鲁宾逊(BR)+50%乙醇	1.8 6.8	−0.93 −1.22 −1.40	— —	— —	
1-氨基-2-磺酸钠蒽醌	乙酸盐缓冲液-40% 1,4-二氧六环	7.4	−0.63	—	—	
2-氯代丙二酰脲	布里顿-鲁宾逊(BR)缓冲液	8.99 10.73	−0.20 −0.29	— —	— —	
柠檬醛	0.1mol·$L^{-1}(C_2H_5)_4NI$	—	−1.56 −2.22	—	—	
Δ^5-孕烯-3β,21-二醇-20-酮	0.05mol·$L^{-1}(C_4H_9)_4NCl$-90%乙醇	—	−2.38	—	4	→ 21-OH 的还原分解及 20-羰基的还原
秋水仙裂碱	麦基尔文缓冲液	1.3	−0.53 −0.96	—	—	
秋水仙碱	麦基尔文缓冲液	2.0 5.0	−0.95 −1.11 −1.44	— —	— —	
酞醛	乙酸盐缓冲液-1.5%乙醇	4.7	−0.72 −1.09	—	—	
假紫罗兰香酮	0.1mol·$L^{-1}(C_2H_5)_4NI$-80%乙醇	—	−1.36 −1.79	—	—	
α-紫罗兰香酮	0.1mol·$L^{-1}(C_2H_5)_4NI$-80%乙醇	—	−1.59 −2.08	—	—	
β-紫罗兰香酮	0.1mol·$L^{-1}(C_2H_5)_4NI$-80%乙醇	—	−1.46 −1.82	—	—	
雌酮-16 β-醇	0.05mol·L^{-1}氯化四丁基铵-90%乙醇	—	−2.09 −2.46	—	2 2	→ 16-OH 基的还原分解还原为 17-羰基
醋酸醛	氨性缓冲液	8.0	—	—	—	电压范围(1.55～1.66)V
糠醛	布里顿-鲁宾逊(BR)缓冲液	2.0 5.8	−0.96 −1.38	— —	— —	
链霉素	3%$(CH_3)_4NOH$	12.0 13.8	−1.43 −1.41	— —	— —	
2-氯苯甲醛	0.1mol·$L^{-1}LiNO_3$	—	−1.41 (Ag/AgCl)	1.51	—	
4-氯苯甲醛	0.02mol·$L^{-1}(C_2H_5)_4NBr$	—	−1.26 (Ag/AgBr)	—	—	
蒽醌一肟	乙酸盐缓冲液-40% 1,4-二氧六环	7.4	−0.64	—	—	
山梨糖[③]	0.1mol·L^{-1}LiCl	—	−1.76	—	—	
木糖[③]	磷酸盐	7.0	−1.50	—	—	
甘露糖[③]	磷酸盐	7.0	−1.51	—	—	
半乳糖[③]	磷酸盐	7.0	−1.55	—	—	
来苏糖[③]	磷酸盐	7.0	−1.50	—	—	
麦芽糖[③]	0.3mol·L^{-1}KCl-KOH		−1.60	—	—	
阿洛糖[③]	磷酸盐	7.0	−1.54	—	—	
果糖[③]	0.1mol·L^{-1}LiCl	—	−1.76	—	—	
核糖[③]	磷酸盐	7.0	−1.77	—	—	
葡萄糖[③]	磷酸盐	7.0	−1.54	—	—	

① 柠檬酸和 KH_2PO_4 的混合物，pH 范围由 2.2 至 8.0。

② 乙酸，磷酸和硼酸加 NaOH，pH 范围由 4.0 至 11.5。

③ 仅是处于动态平衡的小部分还原。

④ I 为扩散电流常数，单位为 $\mu A \cdot L \cdot \mu mol^{-1} \cdot mg^{-2/3} \cdot s^{1/2}$。

五、酸和酯的极谱特性

表 7-15 酸和酯的极谱特性

化合物	介质	pH	$E_{1/2}$/V(vs. SCE)	I①	n	附注
乙酸	0.1mol·$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NClO_4^-$-$CH_3CN$	—	−2.3	–	—	→H_2
乙炔二羧酸	HCl-KCl	0.5	−0.56	7.1	3	→(外)消旋-α,α'-二甲基丁二酸
乙炔二羧酸二乙酯	HCl-KCl	1.5	−0.48 −0.63	4.3 4.3	2 2	→反二乙基酯 →二乙基丁二酸酯
乙基氯乙酸	0.175mol·$L^{-1}$$(C_4H_9)_4NBr$	—	−0.39(MPE)	0.83	—	
乙基溴乙酸	0.175mol·$L^{-1}$$(C_4H_9)_4NBr$	—	−0.43(MPE)	3.7	—	
二氯乙酸	0.05mol·$L^{-1}$$(C_4H_9)_4NBr$-75%二氧六环	—	−1.19	—	—	
	0.1mol·$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NClO_4$	—	−1.29 (Ag/Ag^+)	1.90	1	
2,2-二甲基丙酸	0.1mol·$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NClO_4$	—	−1.65	2.02	1	
二乙基溴代反丁烯二酸	HCl-KCl	0.5	−0.48	3.1	—	
二乙基溴代顺丁烯二酸	HCl-KCl	0.5	−0.45	3.3	—	
3,5-二碘酪氨酸	1%$(CH_3)_4NBr$-0.25mol·L^{-1} Na_2CO_3-20%异丙醇	11.3	−1.51 −1.72	—	—	
丁酸	0.1mol·$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NClO_4$		−2.36	—	—	
丁氨二酸	0.1mol·$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NClO_4$	—	−2.14 −2.62	— —	1 1	
三氯乙酸	0.05mol·$L^{-1}$$(C_4H_9)_4NBr$-75%二氧六环	—	−0.80	—	—	
三氯乙酸	0.1mol·$L^{-1}$$LiClO_4$	—	−1.11(Ag/Ag^+)	—	–	
2-(三氟甲基)-苯甲酸	0.2mol·$L^{-1}$$(C_4H_9)_4NI$	—	−1.83	1.1	—	
己二酸	0.1mol·$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NClO_4$	—	−1.56	—	1	
反丁烯二酸	氨缓冲液-10%乙醇	8.2	−1.57	4.1		
反丁烯二酸二乙酯	氨缓冲液-10%乙醇	8.2	−1.01	3.7	—	
反-3-氰基-丙烯酸乙酯	0.1mol·$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NClO_4$ 1% H_2O	—	−1.40 −2.36	1.24 1.20	— —	
巴豆酸	0.05mol·$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NI$-75%二氧六环	—	−1.94	—	—	
丙烯酸乙酯	0.05mol·$L^{-1}$$(CH_3)_4NI$-30%乙醇	—	−1.82	—	—	
丙炔酸	0.05mol·$L^{-1}$$(CH_3)_4NI$-30%乙醇	—	−1.32	—	—	→甲基丙烯酸酯
丙炔酸甲酯	0.05mol·$L^{-1}$$(CH_3)_4NI$-30%乙醇	—	−1.80	—	—	→甲基丙酸酯
丙酸	0.1mol·$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NClO_4$	—	−2.36	—	—	
β-甲基戊二酸	0.1mol·$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NClO_4$	—	−2.40	—	—	
皮考林酸	0.1mol·$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NClO_4$	—	−1.44	1.87	1	
邻苯二甲酸二乙酯	0.1mol·$L^{-1}$$(CH_3)_4NCl$-75%乙醇	—	−1.87	4.64	—	
邻苯二甲酸二苯酯	0.1mol·$L^{-1}$$(CH_3)_4NCl$-75%乙醇	—	−1.65	4.47	—	
抗坏血酸	邻苯二甲酸酸式盐-0.25%草酸	—	+0.10	—	—	
苯甲酸	0.1mol·$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NClO_4$-$CH_3CN$	—	−2.1	—	—	→H_2
苯氧肟酸	0.05mol·$L^{-1}$$(C_4H_9)_4NCl$-90%乙醇	—	−2.18	4.6	—	

续表

化合物	介质	pH	$E_{1/2}$/V(vs. SCE)	I①	n	附注
苯酰甲酸	布里顿-鲁宾逊(BR)缓冲液	2.2 9.2	−0.48 −0.98	—	—	
顺丁烯二酸	氨缓冲液-10%乙醇	8.2	−1.35	3.6	—	
顺丁烯二酸二乙酯	氨缓冲液-10%乙醇	8.2	−1.22	3.6	—	
草酸	0.1mol·L^{-1} $(C_2H_5)_4NCl$-CH_3CN	—	−1.6	2.06	—	→H_2
α-氧代戊二酸	0.7mol·L^{-1}KCl-HCl	1.8	−0.63	2.71	—	
焦葡糖酸	布里顿-鲁宾逊(BR)缓冲液	5.6	−1.17	—	—	
焦葡糖酸甲酯	布里顿-鲁宾逊(BR)缓冲液	4.0 7.0	−0.67 −0.87	—	—	
炔酸	0.1mol·$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NClO_4$	—	−1.44	2.15	1	
酒石酸	0.1mol·$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NClO_4$	—	−1.33 −1.56	1.76 1.77	1 1	
氯乙酸	0.1mol·$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NClO_4$	—	−1.40	1.97	1	
酞酸	0.1mol·$L^{-1}$$LiClO_4$	—	−1.09(AgE)②	—	—	
对酞酸	1.0mol·L^{-1}LiOH	—	−1.29	1.71	1	
碘乙酸	0.1mol·L^{-1}KCl	—	−0.40	—	—	
3-碘苯甲酸	0.05mol·$L^{-1}$$(CH_3)_4NI$0.02%明胶	—	−1.51	—	—	
琥珀酸	0.1mol·$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NClO_4$	—	−2.29	—	—	
溴乙酸	0.1mol·L^{-1}KCl	—	−1.40	—	—	
溴代反丁烯二酸	1mol·L^{-1}KCl-HCl	0.5	−0.41	3.3	2.1	
溴代顺丁烯二酸	1mol·L^{-1}KCl-HCl	0.5	−0.44	5.3	2.1	

① I 为扩散电流常数，单位为 $\mu A \cdot L \cdot \mu mol^{-1} \cdot mg^{-2/3} \cdot s^{1/2}$。

② 银电极，用 1mol·L^{-1}KCl 水溶液作盐桥。

六、含氮、含硫化合物的极谱特性

表 7-16 含氮、含硫化合物的极谱特性

化合物	介质	pH	$E_{1/2}$/V(vs. SCE)	I①	n	附注
乙基硝酸盐	0.5mol·L^{-1}LiCl，0.01%明胶-11.25%(质量分数)乙醇	—	−0.82	3.39	2	→NO_2^-+乙醇
2-乙基硝基苯	0.2mol·$L^{-1}$$NH_4CNS$	—	−0.43	—	—	
2-乙酰基-1-苯肼	KOH	13	−0.36	5.05	—	
乙酰羟肟酸肟-盐酸	缓冲液	碱性	−0.47 −1.27	—	—	
对乙酰胺基苯醛缩氨基硫脲	BR 缓冲液	2.2	−0.69 −0.76	—	—	
	—	8.0	−1.08	—	—	
乙醛亚胺	2mol·$L^{-1}$$NH_3$+2mol·$L^{-1}$$NH_4Cl$	9.3	−1.36	—	—	
乙醛缩氨基脲	0.1mol·L^{-1}乙酸盐	3.8	−1.14	4.18	—	
N-乙基羟胺	KOH，2%Na_2SO_3	13	−0.49	3.36	—	
1,1-二丁基肼	KOH	13	−0.48	−1.79	—	氧化波
1,1-二乙基肼	KOH 2%Na_2SO_3	13	−0.44	2.75	—	氧化波
1,1-二烯丙基肼	KOH 2%Na_2SO_3	13	−0.40	3.59	—	氧化波
1,1-二甲基肼	KOH 2%Na_2SO_3	13	−0.38	3.16	—	氧化波
1,2-二甲基肼	KOH 2%Na_2SO_3	13	−0.39	1.81	—	氧化波
1,1-二硝基乙烷	缓冲液	2.0	−0.33 −0.81 −1.15	5.29 3.85 —	5.3 0.3 —	

续表

化合物	介质	pH	$E_{1/2}$/V(vs. SCE)	I[①]	n	附注
2,2-二硝基丙烷	布里顿-鲁宾逊(BR)缓冲液, KCl	2.0	−0.35	4.35	—	
1,2-二硝基苯	0.01 mol·L^{-1}NaOH, 1mol·L^{-1}LiCl 0.005%明胶		−0.39	—	—	
邻二硝基苯	HCl+KCl+8%乙醇	0.5	−0.01 −0.16	—	—	
	酞酸盐	2.5	−0.12 −0.32 −1.26	—	—	
	硼酸盐	9.2	−0.38 −0.74	—	—	
间二硝基苯	HCl+KCl+8%乙醇	0.5	−0.03 −0.12	—	—	
	酞酸盐	2.5	−0.17 −0.29	—	—	
	硼酸盐	9.2	−0.46 −0.68	—	—	
对二硝基苯	HCl+KCl+8%乙醇	0.5	−0.01 −0.18	—	—	
	酞酸盐	2.5	−0.17 −0.29	—	—	
对二硝基苯	硼酸盐	9.2	−0.35 −0.80	—	—	
3,5-二硝基苯腈	0.1mol·$L^{-1}$$(C_3H_7)_4NClO_4$		−0.96(Ag/Ag^+)	—	1	
3,4-二羟基苄基醛缩氨基脲	0.1mol·L^{-1}乙酸盐	3.85	−0.98	4.20	—	
2,4-二磺酰基-5-(氯甲基)苯胺	硼酸盐 KCl	8.5	−1.72	7.2	—	
七醛缩氨基脲	0.1mol·L^{-1}乙酸盐	3.85	−1.17	4.02	—	
N-八羟胺	KOH	13	−0.49	−2.66	—	氧化波
三氯胺	1mol·L^{-1}KCl		+0.12	—	—	
三硝基甲苯	HCl-KCl+2%乙醇	0.5	−0.01 −0.08 −0.14	—	—	
	硼酸盐	9.2	−0.40 −0.55 −0.73	—	—	
1,3,5-三硝基苯	HCl-KCl+8%乙醇	0.5	+0.04 −0.01 −0.07	—	—	
己烷缩氨基脲	0.1mol·L^{-1}乙酸盐	3.85	−1.12	3.95	—	
双乙酰亚胺	2mol·L^{-1} NH_3-2mol·L^{-1} NH_4Cl	9.3	−0.58	—	—	
N,*N*′-双(二氯乙酰基)-1,3-二氨基丙烷	麦基尔文缓冲液	—	−0.97	3.07	—	
丙烯腈	0.05mol·$L^{-1}$$(CH_3)_4NI$-30%乙醇	—	−1.96	—	—	
丙烯酰胺	0.05mol·$L^{-1}$$(CH_3)_4NI$-30%乙醇	—	−1.91	3.49	2	
丙酮腙	0.05mol·$L^{-1}$$H_2SO_4$	—	−1.07 −1.36	—	—	
丙酮亚胺	2mol·L^{-1} NH_3-2mol·L^{-1} NH_4Cl	9.3	−1.48	—	—	
N-丙基羟基一胺	KOH, 2%Na_2SO_3	13	−0.49	3.25	—	氧化波
N-异丙基羟胺	KOH, 2% Na_2SO_3	13	−0.48	3.73	—	
丙酮苯腙	0.05mol·$L^{-1}$$H_2SO_4$	—	−1.21	3.36	—	

续表

化合物	介质	pH	$E_{1/2}$/V(vs. SCE)	I①	n	附注
丙酮缩氨基脲	0.1mol·L^{-1}乙酸盐	3.8	−1.25	4.36	—	
1-甲基-1-苯基-肼	KOH	13	−0.35	4.29	—	
甲基异丁基酮缩氨基胺	0.1mol·L^{-1}乙酸盐	3.85	−1.27	2.86	—	
1-甲基-2-乙酰基-肼	KOH,2% Na_2SO_3	13	−0.39	1.40	—	氧化波
N-甲基羟胺	KOH,2% Na_2SO_3	13	−0.48	4.21	—	
甲醛缩氨基脲	0.1mol·L^{-1}乙酸盐	3.85	−1.08	3.75	—	
亚硝基苯	麦基尔文缓冲液-10%乙醇	4.0	+0.09	—	2	
亚硝基环己烷二聚物	0.1mol·L^{-1}HCl-KCl-50%乙醇	1.3	−0.21 −0.51	2.2 5.7	—	
N-亚硝基二甲胺	乙酸盐缓冲液	3.6	−1.21	—	—	
对亚硝基苯酚	麦基尔文缓冲液-10%乙醇	4.0	−0.20	—	—	
α-亚硝基-β-萘酚	缓冲液-48%乙醇	4.0 9.0	+0.02 −0.27	—	—	
4-亚硝基乙酰替苯胺	—	—	0.37(Ag/AgCl)	—	—	
N-亚硝基二甲胺	酸	0	−0.74	—	—	
	布里顿-鲁宾逊(BR)缓冲液	9.4	−1.58	—	—	
环己基硝酸盐	0.5mol·L^{-1} LiCl-11.25重量%乙醇,0.01%明胶	—	−0.63	3.06	2	→NO_2^-+环己醇
环己酮亚胺	2mol·$L^{-1}NH_3$+2mol·L^{-1} NH_4Cl	9.3	−1.50	—	—	
环己基羟胺	KOH,2%Na_2SO_3	13	−0.47	−2.77	—	氧化波
环己烷缩氨基脲	0.1mol·L^{-1}乙酸盐	3.85	−1.14	4.23	—	
1-苄基-1-甲基肼	KOH	13	−0.41	1.98	—	氧化波
N-苄基羟胺	KOH,2%Na_2SO_3	13	−0.48	2.50	—	氧化波
苦味酸	缓冲溶液	4.2 11.7	−0.34 −0.36 −0.56 −0.96	—	—	
苯胲	麦基尔文缓冲液	3.0	−0.80	—	2	→苯胺
氨基脲	KOH,2%Na_2SO_3	13	−0.33	5.74	—	氧化波
苯基乙基肼	0.1mol·L^{-1}KCl,0.01%明胶	—	−1.45	—	—	氧化波
苯胺	0.1mol·$L^{-1}(C_4H_9)_4NBr$	—	−1.36(MHE)	3.2	—	
N-叔丁基羟胺	KOH,2%Na_2SO_3	13	−0.47	3.28	—	
单氯胺	1mol·L^{-1}KCl	—	−0.61	—	—	
焦葡糖酸亚胺	2mol·$L^{-1}NH_3$-2mol·L^{-1} NH_4Cl	9.3	−0.96	—	—	
氧化偶氮苯	0.01mol·L^{-1}HCl+0.02mol·L^{-1}KCl-30%甲醇	2.0	−0.25 −0.83	6.14 2.54	4 2	→苯胺
氯化重氮苯	乙酸盐缓冲溶液	4.12	−0.19	—	1	$E_{1/2}$与pH无关,出现第二波(但在分析上无用)
对氯代硝基苯	乙酸盐缓冲液-60%乙醇	3.16	−0.40	—	—	
氯胺T	0.5mol·$L^{-1}K_2SO_4$	—	−0.09	—	—	
氯霉素	布里顿-鲁宾逊(BR)缓冲液	10.0	−0.63	—	—	
4-氯苯腈	0.02mol·$L^{-1}(C_2H_5)_4NBr$	—	−1.48(Ag/AgBr)	—	—	
氯亚甲基磺酰肼	KOH,2%Na_2SO_3	13	−0.38	1.75	—	氧化波
5-氯-2,4-二氨磺酰苯胺	布里顿-鲁宾逊(BR)缓冲液	8.5	−1.80	2.0	—	

续表

化合物	介质	pH	$E_{1/2}$/V(vs. SCE)	I①	n	附注
偶氮苯	0.01mol·L^{-1}HCl+0.02 mol·L^{-1}KCl-30%甲醇	2.0	−0.06 −0.81	3.11 2.50	2 2	→苯胺
硝基乙烷	0.05mol·$L^{-1}H_2SO_4$	—	−0.66	—	—	
	布里顿-鲁宾逊(BR)缓冲液-30%甲醇	4.6 11.6	−0.79 −0.89	— —	— —	
1-硝基丙烷	0.1mol·L^{-1}HCl	—	−0.61	—	—	
硝基苯	乙酸盐缓冲液-60%乙醇	3.16	−0.43	—	—	
1-硝基-2-羟基-3-甲基-丁烷	布里顿-鲁宾逊(BR)缓冲液+0.1mol·L^{-1}KCl-10%乙醇	6.0	−0.84	—	—	
1-硝基-3-甲基丁烯	BR缓冲液+0.1mol·L^{-1}KCl-10%乙醇	6.0	−0.59 −0.82	—	—	
(三)硝化甘油	0.1mol·L^{-1}氯化四甲基铵-75%乙醇	—	−0.70	—	—	
硝基甲烷	0.05mol·$L^{-1}H_2SO_4$	—	−0.68	—	—	
	BR缓冲液-30%乙醇	4.6 11.6	−0.81 −0.86	— —	— —	
邻硝基甲苯	HCl+KCl+80%乙醇	0.5	−0.20	—	—	
间硝基甲苯	HCl+KCl+80%乙醇	0.5	−0.15	—	—	
对硝基甲苯	HCl+KCl+80%乙醇	0.5	−0.10	—	—	
ω-硝基苯乙烯	BR缓冲液-0.1mol·L^{-1}KCl-10%乙醇	6.0	−0.36	—	—	
对硝基苯乙酮	布里顿-鲁宾逊(BR)缓冲液	2.2	−0.16 −0.61 −1.09	—	—	
		10.0	−0.51 −1.40 −1.73	—	—	
邻硝基苯酚	布里顿-鲁宾逊(BR)缓冲液-8%乙醇	2.0	−0.23	—	—	
间硝基苯酚	布里顿-鲁宾逊(BR)缓冲液-8%乙醇	2.0	−0.25	—	—	
对硝基苯酚	布里顿-鲁宾逊(BR)缓冲液-8%乙醇	2.0	−0.35	—	—	
羟胺	布里顿-鲁宾逊(BR)缓冲液	4.6	−1.42	—	—	
对羟基硝基苯	乙酸盐缓冲液-60%乙醇	3.16	−0.56	—	—	
2-碘苯胺	1mol·$L^{-1}LiClO_4$	—	−1.57	—	—	
4-碘苯腈	1mol·$L^{-1}LiClO_4$	—	−1.42	—	—	
3-溴苯腈	0.02mol·$L^{-1}(C_2H_5)_4NBr$	—	−1.41(Ag/AgBr)	—	—	
间溴代氯化重氮苯	乙酸盐缓冲液	4.12	−0.16	—	1	见母体化合物
二乙基二硫[二硫(杂)芑]	0.025mol·$L^{-1}(C_4H_9)_4NOH$/2-丙醇-甲醇-水(2:2:1)	12.3	−1.78	—	—	
二苯基二硫	0.025mol·$L^{-1}(C_4H_9)_4NOH$/2-丙醇-甲醇-水(2:2:1)	12.3	−0.65			
二苯基砜	0.1mol·$L^{-1}(CH_3)_4NBr$-50%乙醇	—	−2.04	2.65	2	→苯+苯亚磺酸
二苯基亚砜	0.1mol·$L^{-1}(CH_3)_4NBr$-50%乙醇	—	−2.07	2.54	2	→二苯基硫醚
二乙基二硫代磷酸钠	0.1mol·$L^{-1}HClO_4$	—	(−0.06) (1mmol·L^{-1})	−2.0		→Hg(Ⅰ)盐
三甲基锍甲硫酸盐	磷酸盐缓冲液,0.006%明胶	8.0	−1.82	—	—	
双二乙基氨荒酰二硫化物	1mol·$L^{-1}NH_3$-0.1mol·$L^{-1}NH_4Cl$-60%乙醇	—	−0.43	—	—	
邻甲苯基-二甲基-锍基硫酸甲酯	磷酸盐缓冲液,0.006%明胶	8.0	−1.44	—	—	
甲基苯基砜	0.1mol·$L^{-1}(CH_3)_4NBr$-50%乙醇	—	−2.14	2.55	2	→甲烷+苯亚磺酸
甲基苯基亚砜	0.1mol·$L^{-1}(CH_3)_4NBr$	—	−2.18	2.61	—	

续表

化合物	介质	pH	$E_{1/2}$/V(vs. SCE)	I①	n	附注
对甲基二苯甲硫酮	乙酸盐缓冲液，0.1mol・L^{-1} KCl-40%甲醇	5.2	-0.80	—	2	$E_{1/2}$随浓度而改变
N-甲基-二硫代甲酸钠	0.1mol・L^{-1}NaOH	—	-0.47	—	—	氧化波
甲醛次硫酸钠	0.1mol・L^{-1}NaOH	—	(-0.42)	-3.84	-2	→ HCHO + SO_3^-
谷胱甘肽(氧化的)	缓冲溶液	7.0	-0.52	—	—	
苯基硫氰酸酯	布里顿-鲁宾逊(BR)缓冲液-50%乙醇	4.85	-1.32	—	2	
硫代氨基脲	KOH，2%Na_2SO_3	13	-0.51	13.08	—	氧化波
硫脲	0.05mol・$L^{-1}H_2SO_4$	—	(+0.04) (0.4mmol・L^{-1})	—	—	→Hg(Ⅰ)化合物
硫胺素(氧化的)	—	7.1 12.1	-0.48 -0.51	— —	— —	
胱氨酸	氨缓冲液	9.2	-0.7 -1.3	—	—	
半胱氨酸	0.1mol・$L^{-1}(C_4H_9)_4$NI	—	-0.17	—	—	

① 见表 7-15 注①。

七、杂环化合物的极谱特性

表 7-17 杂环化合物的极谱特性

化合物	介质	pH	$E_{1/2}$/V(vs. SCE)	I③	n	附注
2-乙酰噻吩	乙酸盐缓冲液	5.2	-1.25	3.5	—	
1-乙基-4-氰基吡啶过氯酸盐	KCl 缓冲液	8.5	-0.87	—	1	
2-乙酰基-1-甲基碘化吡啶	0.1mol・$L^{-1}(C_4H_9)_4NClO_4$	—	-0.76	—	1	
3,4-二甲基呋喃	布里顿-鲁宾逊(BR)，$(C_2H_5)_4$NI	—	-2.12(NSE)①	10.2	8	
3,4-二甲基-2-氧呋咱	布里顿-鲁宾逊(BR)缓冲液	≤3	-0.16(MSE)	—	1	
1,3-二甲基-6-吖尿嘧啶	磷酸盐	7	-1.35(MCE)②	—	2	
2,2′-二吡啶	乙酸盐缓冲液-0.1mol・L^{-1}KCl	4.6 —	-1.14 -1.25	— —	1 1	
2,4′-二吡啶	乙酸盐缓冲液-0.1mol・L^{-1}KCl	4.6	-1.04	—	1	第二波波形不佳
3,3′-二吡啶	乙酸盐缓冲液-0.1mol・L^{-1}KCl	4.6	-1.55	—	1	第二波波形不佳
二苯甲基四唑溴	布里顿-鲁宾逊(BR)缓冲液	4.0 10.9	-0.30 -0.55	— —	— —	
1-二氧化硫茚	1.0mol・L^{-1}氯化铵-50%乙醇	—	-1.20	—	—	
1,1-二氧-2H-1,2,4-苯并硫代二吖嗪	0.02mol・$L^{-1}(C_2H_5)_4$NI	—	-1.94	1.2	—	
1,1-二氧-6-氯-3,4-二氢-7-氨磺酰-2H-1,2,4-苯并噻吖嗪	0.1mol・$L^{-1}(C_4H_9)_4$NI	—	-1.56(Ag/AgCl)	—	—	
1,1-二氧-6-三氟甲基-3,4-二氢-7-氨磺酰-2H-1,2,4-噻二嗪	麦基尔文缓冲液-40%乙醇	6.28	-1.67	—	6	RCF_3→RCH_3

续表

化合物	介质	pH	$E_{1/2}$/V(vs. SCE)	I[③]	n	附注
1,1-二氧-3,4-二氢-6-三氟甲基-2*H*-1,2,4-苯并噻二嗪	0.2mol·$L^{-1}(C_4H_9)_4NI$	—	−2.02	1.9	0.68	
1,1-二氧-7-氨磺酰-6-(三氟甲基)-2*H*-1,2,4-噻二嗪	硼酸盐,KCl	8.5	−1.66	8.2	—	
1,4-二氧-6,3-氟甲基-2*H*-1,2,4-苯并噻二嗪	硼酸盐	8.5	−1.89	4.6	—	
N,*N'*-二氧吡嗪	0.1mol·$L^{-1}(C_3H_7)_4NClO_4$	—	−1.62	2.30	1	
2,6-二氨基嘌呤	布里顿-鲁宾逊(BR)缓冲液	1.5	−1.14	—	—	
二磷酸吡啶核苷酸	0.5mol·L^{-1}三-(羟甲基)-氨基甲烷缓冲液	10.4	−0.98	—	—	
2,4,6-三甲基吡啶	$(C_4H_9)_4NI$	—	−2.91(Ag/AgCl)	—	—	
1,2,4-三吖嗪	0.1mol·$L^{-1}(C_2H_5)_4NI$	—	−0.52(MPE)	3.89	—	
1,3,5-三吖嗪	0.1mol·$L^{-1}(C_2H_5)_4NI$	—	−0.95(MPE)	2.43	—	
三苯四唑氯	布里顿-鲁宾逊(BR)缓冲液	4.1 6.7	−0.24 −0.18 −0.37	— —	— —	
		10.8	−0.18 −0.42 −0.59	—	—	
山道年	布里顿-鲁宾逊(BR)缓冲液	1.8 12.7	−1.04 −1.68	— —	— —	
山道年酸	布里顿-鲁宾逊(BR)缓冲液	7.9	−1.69	—	—	
天竺葵定	酒石酸盐缓冲液	3.0	−0.37	—	—	
反氰基(4-吡啶)-乙烯	0.1mol·$L^{-1}(C_2H_5)_4NClO_4$,1%H_2O	— —	−1.63 −2.00	1.72 1.75	— —	
甲基四氧嘧啶	缓冲液	4.7~5.9	−0.26	0.23	—	
2-甲基吡啶	$(C_4H_9)_4NI$	—	−0.28(Ag/Ag/Cl)	—	—	
2-甲基吡嗪	$(C_4H_9)_4NI$	—	−2.23(Ag/AgI)	—	—	
4-甲氧基吡啶	麦基尔文缓冲液(McIlvaine),KCl	7	−1.80	—	—	
2,3,5,6-四甲基吡嗪	$(C_4H_9)NI$	—	−2.50(Ag/AgCl)	—	—	
N-丙基溴化吡啶	0.05mol·L^{-1}磷酸盐缓冲液	8.0	−1.36	—	1	$E_{1/2}$与pH无关
青霉素	乙酸盐	4.7	−0.69	—	—	
吖啶	柠檬酸盐	4.0	−0.32	—	—	
	磷酸盐	7.3	−0.51 −1.25	—	—	
	硼酸盐	11.8	−0.93 −1.26	— —	— —	
吖啶酮	柠檬酸盐	4.0	−0.52	—	—	
	磷酸盐	7.0	−1.39	—	—	
	硼酸盐	11.8	−1.59	—	—	
异菸酸	麦基尔文缓冲液	3.45	−0.93	4.70	—	浓度为(0.2~1.0)mmol·L^{-1}
异菸碱酰胺	麦基尔文缓冲液	3.45	−0.81	6.98	—	
异菸酸甲酯	麦基尔文缓冲液,0.1mol·L^{-1}KCl	5.4	−1.02	—	—	
N-亚硝基吗啉	柠檬酸盐缓冲液	5.2	−1.13	—	—	
天竺葵色素	酒石酸盐	3.0	−0.37	—	—	

续表

化 合 物	介 质	pH	$E_{1/2}$/V(vs. SCE)	I[③]	n	附 注
芸香苷	乙酸盐-50%异丙醇	6.3	−1.46	—	—	
辛可宁酸	KCl-HCl 甘氨酸	2 8 10	−0.66 −1.06 −1.16 −1.56	— — — —	— — — —	
阿托方	0.1mol·L^{-1}LiOH	—	−1.28 −1.51 −1.70	—	—	
γ-吡喃酮	0.2mol·$L^{-1}(CH_3)_4NOH$-50%乙醇	—	−1.91	—	—	
吡啶羧酸	二乙基巴比土酸-乙酸盐	6.0 8.4	−1.20 −1.46 −1.74	—	—	
吡啶-2-醛肟	KNO_3 缓冲液 0.06%明胶	0.8	−0.70	8.7	—	
邻苯二酰亚胺	HCl+KCl-50%乙醇	2.0	−0.90	—	—	
袂康酸	BR 缓冲液	2.43	−0.79	—	—	
栎精	乙酸盐-50%异丙醇	5.6	−1.53	—	—	
栎素	乙酸盐-50%异丙醇	5.6	−1.46	—	—	
胡芦巴碱	BR 缓冲液	8.0	−1.39	—	—	
香豆素	麦基尔文缓冲液	6.8	−1.53	—	1	pH>7 时，I 随 pH 而变
焦宁	磷酸盐缓冲液-1%乙醇	7.0	−0.69	—	—	
2-氨基嘧啶	麦基尔文缓冲液,KCl	2.1	−0.79	2.21	—	
2-氨基-4-甲基嘧啶	麦基尔文缓冲液,KCl	2.1	−0.90	2.05	—	
2-氨基-4-甲基氨-5-羰基-6-吖嘧啶	磷酸盐	7	−1.02(NCE) −1.55(NCE)	— —	2 2	
5-氨基-6-吖尿嘧啶	磷酸盐	7	−1.55(NCE)	—	4	
N-氨基吡咯烷	KOH,2%Na_2SO_3	13	−0.46	−3.14	—	氧化波
N-氨基吗啉	KOH 2%Na_2SO_3	13	−0.33	−1.29	—	氧化波
N-氨基哌啶	KOH 2%Na_2SO_3	13	−0.41	1.81	—	
哌啶	0.5mol·$L^{-1}Na_2SO_4$	10.3	0.09	—	2	
N-氧化吡啶	布里顿-鲁宾逊(BR)缓冲液	2.35	−1.07	4.11	—	pH>3 时，I 随 pH 的增大而减小
氧杂萘邻酮	磷酸盐	7.4	−1.50	—	—	
N-氧-吡嗪	0.1mol·$L^{-1}(C_3H_7)_4NClO_4$	—	−1.81	2.85	1	
氰定	酒石酸盐	3.0	−0.36	—	—	
桔霉素	乙酸盐	4.7	−1.14	—	—	
莰酸	0.1mol·L^{-1}HCl	—	−1.08	—	—	
辅酶	缓冲溶液+50%二氧六环-0.1mol·$L^{-1}(C_4H_9)_4NI$	4~8	−1.09	—	—	
酚酞	HCl-$KHC_8H_4O_4$ 缓冲液	2.5	−0.67	—	—	
	NaOH-H_3BO_3 缓冲液	9.6	−0.98 −1.35	—	—	
黄烷醇	乙酸盐-50%异丙醇	5.6	−1.25	—	—	
	硼酸盐-50%异丙醇	10.4	−1.41	—	—	
黄烷酮	乙酸盐+$(CH_3)_4NOH$-50%异丙醇	9.6	−1.51	—	—	
黄酮	乙酸盐+$(CH_3)_4NOH$-50%异丙醇	6.1	−1.26 −1.38	—	—	
		9.6	−1.42 −1.75	—	—	
酞嗪	0.1mol·$L^{-1}(C_2H_5)_4NI$	—	1.93	3.82	—	

续表

化合物	介质	pH	$E_{1/2}$/V(vs. SCE)	I[③]	n	附注
喹啉-8-羧酸	乙酸盐	5.0 8.0	−1.01 −0.99 −1.68	— —	— —	
喹啉	0.2mol·$L^{-1}$$(CH_3)_4NOH$-50%乙醇	—	−1.50	—	2	
喹喔啉	0.05mol·L^{-1}磷酸盐缓冲液	7.0	−0.68	3.69	2	→1,4-二氢喹喔啉
喹唑啉	0.1mol·$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NI$	—	−1.74	2.91	—	
8-羟基喹啉	乙酸盐	5.0 8.0	−1.12 −1.18 −1.71	— —	— —	
8-羟基喹啉	硼酸盐	10.0	−1.46 −1.81	—	—	
6-羟基嘌呤	乙酸盐	5.7	−1.61	2.75	—	
6-巯基嘌呤	1mol·$L^{-1}$$H_2SO_4$	—	−0.81	24.4	4	
5-硝基糠醛肟	磷酸盐,0.075mol·L^{-1} NaCl	2.6	−0.14(NCE) −1.01	7.04 6.98	— —	
4-硝基吡啶	BR,KCl	7.0	−0.28 −1.34	—	—	
5-碘-6-吖尿嘧啶	磷酸盐	7.0	−0.84(NCE) −1.30	— —	2 2	
4-氯-N-氧-吡啶	0.1mol·$L^{-1}$$(C_3H_7)_4NClO_4$	—	−1.89	4.24	—	
5-氯-6-吖尿嘧啶	磷酸盐	7.0	−1.34(NCE)	—	4	
腺嘌呤	$HClO_4$-$KClO_4$	1.3	−1.05	—	—	
腺苷	$HClO_4$-$KClO_4$	2.2	−1.13	—	—	
腺苷酸	$HClO_4$-$KClO_4$	2.2	−1.13	—	—	
5-溴-6-吖尿嘧啶	磷酸盐	7.0	−1.28(NCE)	—	4	
嘧啶	0.09mol·L^{-1}HCl+KCl	1.2	−0.68	—	—	
	柠檬酸盐	3.6	−0.92 −1.24	—	—	
嘌呤-6-亚磺酸	乙酸盐	3.6	−0.71	4.57	2	
嘌呤-6-磺酸	氯化物	1.0	−0.50	2.74	2	
荧光黄	酞酸盐	5.0	−0.65	—	—	
	硼酸盐	10.1	−1.18 −1.44	—	—	
翠雀宁定	酒石酸	3.0	−0.38	—	—	
翠雀宁	酒石酸盐	3.0	−0.35 −0.48	—	—	
磺胺嘧啶	0.1mol·$L^{-1}$$(C_4H_9)_4NI$	—	−1.31(Ag/Ag^+)	—	—	
4-羰基-1-乙基-氯代吡啶	$(C_4H_9)_4NClO_4$	—	−1.06	—	1	
二对氮杂蒽型染料						
中性红	布里顿-鲁宾逊(BR)缓冲液	2.0 7.0 10.0	−0.21 −0.57 −0.72	— — —	— — —	
中性蓝	磷酸盐-1%乙醇	7.0	−0.57	—	—	
对氮蒽蓝 B	磷酸盐-1%乙醇	7.0	−0.38	—	—	
玫红对氮蒽 GG	麦基尔文缓冲液	2.17 6.17 8.0	−0.28 −0.46 −0.63	— — —	— — —	
胱青素	磷酸盐	3.4	−0.11	—	—	
α-氧代夹二氮杂蒽	布里顿-鲁宾逊(BR)缓冲液	4.0 10.6	−0.24 −0.64	— —	— —	
酚藏花红	缓冲溶液	7.0	−0.48	—	—	
氧氮杂芑型染料						
天蓝	缓冲溶液	7.0	−0.13	—	—	

续表

化 合 物	介 质	pH	$E_{1/2}$/V(vs. SCE)	I[3]	n	附 注
甲酚蓝	磷酸盐-1%乙醇	7.0	−0.21	—	—	
格花青	缓冲溶液	7.0	−0.22	—	—	
凯普利蓝	磷酸盐-1%乙醇	7.0	−0.22	—	—	
硫氮杂苯染料						
亚甲蓝	布里顿-鲁宾逊(BR)缓冲液	4.9 9.24	−0.15 −0.30	— —	— —	
亚甲绿	磷酸盐-1%乙醇	7.0	−0.12	—	—	
靛酚类染料						
2,6-二溴酚靛酚	磷酸盐	6.67	+0.00	—	—	
2,6-二氯酚靛酚	磷酸盐	6.67	+0.03	—	—	
靛类染料						
靛蓝二磺酸盐	缓冲溶液	7.0	−0.37	—	—	
靛蓝三磺酸盐	缓冲溶液	7.0	−0.33	—	—	
靛蓝四磺酸盐	缓冲溶液	7.0	−0.30	—	—	

① Hg/Hg_2SO_4 电极。

② 摩尔甘汞电极，以 $1mol \cdot L^{-1}KCl$ 溶液作盐桥。

③ 见表 7-15 末注①。

八、混杂有机化合物的极谱特性

表 7-18 混杂有机化合物的极谱特性

化 合 物	介 质	pH	$E_{1/2}$/V(vs. SCE)	I[1]	n	附 注
过氧化物						
1-羟基-1-氢过氧化二环己酮	0.03mol·L^{-1}LiCl 的苯-甲醇(3∶7)溶液	—	−0.90 −1.28	—	—	
丙基过氧化氢	0.3mol·L^{-1}LiCl		−0.98	4.63	—	
戊基过氧化氢	0.1mol·$L^{-1}Li_2SO_4$ 0.1mol·$L^{-1}H_2SO_4$ 0.3mol·L^{-1}LiCl	— — —	−0.08 −0.09 −0.95	3.17 3.06 4.27	— — —	
过氧乙酸	0.3mol·L^{-1}LiCl	—	0.0	—	—	
过氧化苯甲酰	0.3mol·L^{-1}LiCl/苯-甲醇(1∶1)	—	0.0	3.0	—	
	0.1mol·$L^{-1}(C_4H_9)_4NCl$	—	−0.04	3.58		
过氧化琥珀酸	0.3mol·L^{-1}LiCl/苯-乙醇(1∶1)	—	−0.19	3.10	—	
过氧化乙醚	0.1mol·$L^{-1}(CH_3)_4NCl$ 0.3mol·L^{-1}LiCl	— —	−1.69 −1.63	3.80 3.93	— —	
叔丁基过氧化氢	0.3mol·$L^{-1}H_2SO_4$-5%乙醇	—	−0.31	—	2	浓度范围 0.3～3mmol·L^{-1}
叔丁基过乙酸	0.3mol·L^{-1}LiCl，0.01%乙基赛璐珞	—	−1.02	—	—	
叔二丁基化过氧	0.05mol·$L^{-1}NH_4Ac$-37%乙醇-58%苯-5%H_2O	—	−0.96	—	—	
驱蛔脑	0.2mol·$L^{-1}Li_2SO_4$	—	−0.85	—	—	
联己环过氧化二碳酸盐	2%NH_4NO_3 的 20%苯-80%甲醇溶液	—	+0.03	—	—	
元素有机化合物						
乙基硫代水杨酸汞	缓冲溶液	4.0	−0.06 −0.49	—	—	
		9.0	−0.28 −1.16	—	—	

续表

化 合 物	介 质	pH	$E_{1/2}$/V(vs. SCE)	I[①]	n	附 注
乙基氯化汞	0.1mol·L^{-1}KCl	—	−0.39 −1.31	—	—	
乙基碘化汞	0.1mol·L^{-1}KCl	—	−0.43 −1.31			
二甲基镁	0.1mol·$L^{-1}(C_4H_9)_4NClO_4$	—	−1.20(Ag/Ag^+)	—	2	
二苯肿化氯	0.35mol·$L^{-1}NH_3$-NH_4Cl-30%丙酮		−0.65 −1.15	—	—	
二苯胂化氰	0.35mol·$L^{-1}NH_3$-NH_4Cl-30%丙酮	—	−0.61 −1.06	—	—	
(双)二苯胂化氧	乙酸盐	4.7	−0.22 −0.96	—	—	
二氯化双戊二烯基钛	BR-KCl	—	−0.50 −1.20 −1.70	—	—	
二氯二乙基锡	1mol·L^{-1}KCl	—	−0.57	—	2	→二乙基锡
甲基氰化汞	0.01mol·L^{-1}KCN,0.01%明胶	4.4	−0.39	—	—	
甲基氯化汞	0.1mol·L^{-1}KCl	—	−0.42 −1.22	—	—	
甲基溴化汞	0.1mol·L^{-1}KCl	—	−0.42 −1.22	—	—	
甲基乙酸汞	0.97mol·L^{-1}乙酸盐,0.01%明胶	5.5	−0.14	—	—	
2-甲氧基乙基-1-乙酸汞	乙酸盐	5.6	−0.26	—	—	
	0.002%四甲基叔丁酚聚氧乙基醚	—	−0.54	—	—	
2-甲氧基丙基乙酸汞	乙酸盐	5.6	−0.23	—	—	
正丙基碘化汞	0.05mol·L^{-1}BR	3.0	−0.43	5.8	—	
对氯汞基苯甲酸	BR-0.1mol·L^{-1}KCl	9.0	−0.28 −1.19	— —	— —	$E_{1/2}$与pH无关 $E_{1/2}$与pH无关
苯基硼酸汞	BR-0.1mol·L^{-1}KCl	4.7	−0.12 −0.86	—	—	
		10.0	−0.20 −1.05	—	—	
苯二氯化胂	0.35mol·$L^{-1}NH_3$-NH_4Cl-30%丙酮	—	−0.48 −0.95	—	—	
苯基二氯化膦	0.1mol·$L^{-1}(C_4H_9)_4NClO_4$	—	−2.5(Ag/Ag^+)	—	2	
β-氯乙烯二氯化胂	0.35mol·$L^{-1}NH_3$-NH_4Cl-30%丙酮	—	−0.57 −0.97	—	—	
氯化三乙基铅	1mol·L^{-1}KCl	—	−0.68	—	1	→双(三乙基)铅
维生素						
维生素B_1(抗神经炎素)	磷酸盐	11.0	−0.38	—	—	
维生素B_2(核黄素)	磷酸盐	7.2	−0.40	—	—	
维生素B_6(吡哆醇)	0.1mol·$L^{-1}(CH_3)_4NBr$	—	−1.96	—	—	
泛酸	0.1mol·$L^{-1}(CH_3)_4NBr$	—	−1.76 −1.96	—	—	
抗癞皮病因素(菸酰胺)	0.1mol·L^{-1}NaOH	—	−1.70	—	—	
维生素B_c(叶酸)	BR缓冲液	7.6	−0.73	—	—	
维生素B_{12}	乙酸盐	4.7	−1.66(催化波)	—	—	

续表

化合物	介质	pH	$E_{1/2}$/V(vs. SCE)	I[①]	n	附注
维生素C(抗坏血酸)	磷酸盐	7.0	−0.02	—	—	
维生素E(生育酚)	乙酸盐-苯胺-$HClO_4$	3.6	+0.29	—	—	氧化波
维生素K_1	KCl+异丙醇	—	−0.54	—	—	
维生素K_5	BR缓冲液	6.3	−0.07	—	—	
其他有机物						
血卟啉	0.1mol·$L^{-1}$$(CH_3)_4NOH$	—	−1.16 −1.46	—	—	
胆红素	缓冲溶液	7.0 11.0	−1.29 −1.41	— —	— —	
糖精	0.05mol·L^{-1}HCl	—	−0.96	—	—	
正铁血红素	硼酸盐	7.9 12.2	−0.41 −0.66	— —	— —	
紫菜碱	0.1mol·$L^{-1}$$(CH_3)_4NOH$	—	−1.22 −1.52	—	—	

① 见表7-15注①。

第五节 有机化合物的极谱测定

表7-19～表7-27为若干有机化合物恒电位极谱测定方法的简要说明，这些方法已从文献中作了精细的选择，提供给分析工作者在必须快速、灵敏和非常有选择性的分析时作参考，并提供了一定的数据能使化学工作者在应用这些方法时不必查阅更多的文献。在要求更精确的工作中，可查阅原始资料。

极谱测定是从给定的电位开始进行极谱记录，并向更负的数值继续进行，直至获得曲线的平台。

表7-19至表7-27均按测定物质首字笔划为序。

一、有机酸及其衍生物的极谱测定

表7-19 测定有机酸及其衍生物的极谱方法

被测定物质	分析试样	测定程序	附注	文献
丁氨二酸(天冬氨酸)	蛋白质水解产物	样品[(2～10)mg丁氨二酸]溶于(2～5)ml水中，加2ml二甲基硫酸，(3～4)滴酚酞，用40%NaOH调至刚呈碱性，在低于25℃下保持1.5h(常摇动并保持碱性)，摇动下加1ml浓H_2SO_4，放置0.5h，再用NaOH中和至酚酞变色，移入100ml容量瓶中，加2ml6mol·L^{-1}HCl，稀释至刻度，由−0.5V起记录(vs. 汞池电极)	(10～20)mg的外消旋丙氨酸，外消旋谷氨酸，甘氨酸，外消旋组氨酸，外消旋异亮氨酸，外消旋亮氨酸，左旋2,6-二氨基己酸(赖氨酸)，外消旋苯基丙氨酸，左旋β-吲哚基丙氨酸(色氨酸)，左旋3-对羟苯基丙氨酸(铬氨酸)，和外消旋α-氨基异戊酸(缬氨酸)不干扰测定。极谱波是所产生的顺丁烯二酸和反丁烯二酸的总和	1
反丁烯二酸、顺丁烯二酸及其酯	反丁烯二酸、顺丁烯二酸及其酯	一份试样于NH_3性缓冲液中得到的极谱($I=1.0$mol·kg^{-1}，pH8.2)，在−1.35V计算顺丁烯二酸的含量，在−1.57V计算反丁烯二酸的含量；在另一份5ml溶液中加2ml0.2mol·L^{-1} KOH，在沸水浴上水解20min，冷却，在与上述相同条件下得极谱波，从波高的增大部分计算酯的量		2

续表

被测定物质	分析试样	测 定 程 序	附 注	文 献
反丁烯二酸酯和顺丁烯二酸酯	不饱和聚酯树脂	溶解样品在50%新制备的试剂级乙氧基乙酸-二级25%乙醇-25% 1.0mol·L^{-1} HCl中，由－0.55V起记录	为了得到最好的结果必须加以校正，参见文献，己二酸，酞酸、癸二酸和苯乙烯不干扰；季戊四醇和丙三醇(由于化合物的分子量大大的增加)有干扰	3
丙烯腈单体	苯乙烯-丙烯腈聚合物	溶解样品于含有0.1mol·L^{-1}碘化四丁基铵的95%二甲基甲酰胺-5%H_2O中，由－1.3V(vs. 汞池电极)开始记录	对于(30～200)μg·ml^{-1}的浓度准确度为±3.6%	4
丙烯腈	丙烯腈-醋酸乙烯酯共聚物	样品溶液经离子交换树脂分离后，收集流出液于0.1mol·L^{-1}碘化四乙基铵中，由－1.5V至2.2V(vs. 汞池电极)记录	丙烯腈的氧化还原产物，丙腈，氰基乙酰胺，乳腈，氰乙醇共聚体，乙酸乙烯酯和少量氢离子均不干扰测定	5
甲基异丁烯酸	异丁烯酸-苯乙烯共聚物	溶解样品于含有0.1mol·L^{-1}氯化甲基三丁基铵的45%苯-45%乙醇-10%H_2O中，由－1.7V起记录，甲基异丁烯酸的浓度应是(0.2～0.9)mmol·L^{-1}	用≥0.1%单体时准确度为±3%，在其他方法中干扰的物质在这里常常不干扰	6
抗坏血酸(维生素C)	水果和蔬菜	用已知体积的0.25%草酸在器皿中温热(2～5)min提取(5～25)g样品，通过一干燥的带槽纹的纸过滤。取5ml滤液加入5ml0.05mol/L酞酸盐缓冲液使pH为6.2，由－0.1V至－0.3V记录阳极波，i_d与标准曲线相比较	对于浓度为(5～85)μg·ml^{-1}时，准确度为±4%，在某些物质中的谷胱甘肽有一定的干扰	
邻苯二酸酐	醇酸树脂	用ASTM D 563-52方法皂化样品，将邻苯二甲酸钾盐醇化物沉淀溶解在0.1mol·L^{-1} Me_4NBr-0.012mol·L^{-1} H_2SO_4的水溶液中，由－0.8V记录	己二酸，间苯二酸，癸二酸，琥珀酸，和对苯二酸不干扰，反丁烯二酸和顺丁烯二酸以及硝化纤维可能干扰，但是用汞阴极控制电位电解能使其优先还原	7
顺丁烯二酸酐	邻苯二酸酐	见表7-20“1,4-萘醌”		
顺丁烯二酸和丁二酸	γ-丁内酯	样品(0.2～1.0)ml用0.1mol·L^{-1}四甲基碘化铵-50%乙醇溶液稀释至25ml，除O_2 5min后，由－0.55V起记录	第一波 $E_{1/2}$＝－0.78V；第二波 $E_{1/2}$＝－1.62V，此波与丁二酸合波	8
α-氧代戊二酸	植物代谢物	在0.7mol·L^{-1}KCl-HCl(pH1.8)中，由－0.35V起记录，或在1mol·L^{-1} NH_3-NH_4Cl中，自－1.05V起记录	准确度±(3～4)%，在酸性介质中顺丙烯三羧酸和丙酮酸有干扰；但在氨性介质中蛋白质、反丁烯二酸不干扰；而顺丁烯二酸在酸性及氨性介质中均干	9
烷基酞酸酯	赛璐珞，乙酸，塑料	溶解样品于含有0.1mol·L^{-1}氯化四甲基铵的75%乙醇-0.002%甲基红的溶液中，从－1.5V起记录及测量双波的总高度	准确度可达±1.5%	10
绿原酸(中草药金银花的有效成分)	粗绿原酸(从葵花籽中提取)	准确称取一定量样品，溶于水中，加入NH_3·H_2O-NH_4Cl(pH9.1)，从－1.39V起记录，$E_{1/2}$＝－1.59V	线性范围为(2×10^{-5}～1×10^{-3})mol·L^{-1}	11

本表参考文献：

1 Benjamin W. et al. Anal Chem, 1948; 20: 341

2 Griffith C. B. et al. Anal Chem, 1953; 25(7): 1085

3 Hobart E. W. Anal Chem, 1954; 26 (4): 1291

4 Claver G. C. Anal Chem, 1959; 31: 1682

5 赵龙森，沈善三．化学通报，1966；1：47

6 Lacoste R. J. et al. Anal Chem, 1956; 28: 983
7 Garn P. D. et al. Anal Chem, 1955; 27: 1563
8 孙殿武，李秀兰. 分析化学，1983; 11 (2): 138
9 Palmer J. K, Jensen C O. Anal Chem, 1954; 26: 1049
10 Whitnack G. C, Clair Gantz E ST. Anal Chem, 1953; 25: 553
11 高倩，孙长青等. 分析化学，1985; 13 (12): 930

二、羰基化合物的极谱测定

表 7-20 测定羰基化合物的极谱方法

被测定物质	分析试样	测定程序	附注	文献
乙醛	丙烯腈和乙醛混合物	将 0.2g 样品置于容量为 1ml 薄壁安瓿中，将安瓿置于 25ml 具塞容量瓶中，加 10ml 0.1mol·L^{-1}碘化四乙基铵溶液，塞上瓶塞，强烈振摇打碎安瓿，在室温下放置几分钟，以 0.1mol·L^{-1}碘化四乙基铵稀至刻度。取该液 5ml，加 2～3 滴萘酚，进行极谱测定	乙醛的 $E_{1/2}=-1.8V$，丙烯腈的 $E_{1/2}=-1.95V$	1
土霉素		见下述“金霉素”		
比勒特尼松		见下述“可的松”		
丙酮		在含有 1.7mol·L^{-1}正丁基铵-1.0mol·$L^{-1}$$NH_4Cl$ 水溶液中，自 −1.4V 起记录	准确度±1%	2
甲萘醌(维生素 K_3)		以 0.005%亚甲蓝的苯-甲醇-浓 $NH_3\cdot H_2O$(10+10+0.1)的混合液为底液进行极谱测定，$E_{1/2}=-0.4V$(vs. 汞池电极)	对于各种混合物的特殊方法见参考文献，对于多种维他命制剂为±2.4%的标准偏差	3
皮质酮(可的松)-比勒特尼松(脱氢可的松)	皮质酮和比勒特尼松混合物	溶解样品于含有 0.1mol·L^{-1} Ac^- 缓冲液的 50%甲醇中，在 −0.9V 至 −1.31V(比勒特尼松的极谱曲线)和 −1.47V(可的松的极谱曲线)测量 i，各波彼此的影响用测定进行校正	在一组分的含量为 90%的混合物中准确度±1%，通常适用于任何 $\alpha,\beta\text{-}\alpha,\beta,\alpha'\beta'$不饱和酮体系	4
羊角拗定和 g-羊角拗质		见下述“磁麻苷”		
杠柳素		见下述“磁麻苷”		
芦荟素(葡糖基蒽酮)	芦荟中提取物	净的芦荟 0.2g，加 20ml 乙醇，25mlH_2O，煮沸恰好 15min，冷却，过滤，移入 100ml 容量瓶中，用水洗涤残渣，并稀释至刻度。取 10ml 该溶液，加 10ml0.2mol/L HOAc 缓冲液，自 −1.0V起记录		
苯二醛		配制含有 0.1mol·L^{-1}HOAc 缓冲液，1.5%乙醇和(0.4～2.0)mmol·L^{-1}苯二醛的溶液，自 −0.4V起记录	可测量两个波中的任何一个，平均偏差<2%	5
果糖	蜜饯	取 20g 磨细的样品于 100ml 烧杯中，加 10ml0.5mol·$L^{-1}$$CaCl_2$，用 $Ca(OH)_2$ 中和至 pH7，用水稀至一定体积，自 −1.4V 起记录	蔗糖和葡萄糖没有明显的干扰	
金霉素-土霉素	金霉素和土霉素的混合物	配制一份在 0.2mol·L^{-1}磷酸缓冲液(pH = 8.2 ± 0.1)中含有 0.1mg/ml 的两个样品化合物的溶液，自 −0.8V 起记录，在 −1.45V 时的 i_d 计算金霉素的量，在 −1.6V 时的 i_d 计算土霉素的量	5%土霉素在金霉素中或 10%金霉素在土霉素中均能测定，并具有±(5%～10%)的相对误差	

续表

被测定物质	分析试样	测定程序	附注	文献
苯达松（除草剂）	苯达松粗制品	配制成含样品（2～3.5）mg·ml^{-1}的乙醇试液，取5ml加4.5ml0.1mol·L^{-1}硼酸-KCl溶液，0.5ml0.5%聚乙烯醇，进行极谱测定，$E_{1/2}$为－1.45V及－1.60V，测二波之和		6
奎宁	复方奎宁注射液	取一定量试液，以0.1mol·L^{-1} KI，0.025%聚乙烯醇为底液，加入一定体积的$CdCl_2$标准液V_1，搅拌，在（0～－0.6）V记录极谱，得波高h，加入一定量$CdCl_2$ V_2后再测波高h_2，按下式计算被测物量n（mmol） $n=c\left(V_1-\frac{h_1}{h_2-h_1}V_2\right)$		7
柠檬醛和香茅醛	柠檬油	（0.2～0.3）g样品用10ml含有1.0mol·L$^{-1}NH_4Cl$的75%乙醇振摇几分钟，过滤，自－1.0V起记录，由第一波（－1.4V）的i_d计算柠檬醛，由第二波（－1.7V）的i_d计算香茅醛		
α-萘醌（1，4-萘醌）	苯二酸酐	酐溶液5ml（6mg·ml^{-1}）与0.1mol·L$^{-1}HNO_3$的$Pb(NO_3)_2$溶液（0.17mg·ml^{-1}）5ml混合，在（＋0.2～－1.4）V记录	≤1%萘醌杂质能测定（误差）在±1%以内，Pb^{2+}作为内标	
蒽醌		溶解样品于24.8ml二甲基甲酰胺和0.2ml0.5mol·L^{-1}LiOH水溶液中，自－0.5V起记录，测量双波的总高度	蒽，咔唑，顺丁烯二酸和苯二甲酸酐，菲可以存在	8
磁麻苷杠柳素，羊角拗定，g-羊角拗质（毒毛旋花苷）		溶解样品于含有0.01mol·L^{-1}四甲基羟胺的30%乙醇中，自－1.7V起记录	准确度±5%，提出的所有化合物产生的波本质上位于同样的电位	

本表参考文献：

1 Clyaev V. I, Zh Anal Khim, 1963; 18: 999

2 Van Atta R. E, Jamieson D. R. Anal Chem, 1959; 31: 1217

3 J. Am. Pham. Assoc., Sci. Ed., 1957; 46: 214

4 Kabasakalian P, Delorenzo S. et al. Anal Chem, 1956; 28: 1669

5 Furman N. H, Norton D. R. Anal Chem, 1954; 26: 1111

6 陈明瞻，王永兰．分析化学，1985；13（6）：445

7 林文如，谢佐祥等．分析化学，1993；21（3）：309

8 Edsberg R. L, Eichlin D et al. Anal Chem, 1953; 25: 798

三、卤代羰基化合物的极谱测定

表7-21 测定卤素和α-卤素羰基化合物的极谱方法

被测定物质	分析试样	测定程序	附注	文献
1，2-二氯乙烯	1，2-二氯乙烯和氯乙烯混合物	按下述的“1，1，2-三氯乙烯”的方法溴化一份样品，由得到的i_d计算两个化合物的总量，单独测定氯乙烯（见下面“氯乙烯”）并从总量中减去		
二氯-和三氯-乙酸		用pH 8.2的NH_3缓冲液稀释至适当的浓度，自－0.5V记录，由第一波的i_d计算Cl_3CCOOH，从校正了Cl_3CCOOH的影响后的第二波的i_d计算$Cl_2HCCOOH$	大量的ClH_2CCOOH不干扰	1

续表

被测定物质	分析试样	测定程序	附注	文献
1,1,2-三氯乙烯	1,1,2-三氯乙烯和1,2-二氯乙烯和氯乙烯共存	用 2.5mol・$L^{-1}Br_2$ 的 HOAc 溶液溴化 0.05mol・L^{-1}试液 24h,在 55℃以 N_2 气泡通过溶液分离过量的 Br_2,在 3mol・L^{-1}NaOAc-80% HOAc 底液中,自+0.3V 起记录,测量由 $Cl_2BrC\text{-}CHBrCl$ 产生的第一波的高度	$Cl_2BrC\text{-}CHBrCl$ 波能从其他溴化产品波中良好的分开	
三氯乙酸		见“二氯乙酸”		
丙体六六六	六六六原粉	样品于含有 0.1mol・L^{-1}NaCl 和 0.005%动物胶的 50%乙醇中,自-0.4 至-1.8V 作图		2
丙体六六六	天然混合物	溶解样品于含有 1%KI 和 0.005%动物胶的 50%乙醇中,自-1.0V 起记录	对于 1 次测定的 2δ 值相对标准偏差数值为±5%,对于一般杂质的校正方法见参考文献	
氯乙烯	氯乙烯和二氯乙烯共存	0.5mol・L^{-1}溶液用含有 0.5mol・$L^{-1}Br_2$ 的 HAc 溴化(10~20)min,以下步骤如上“1,1,2-三氯乙烯”所述	在适当的条件下仅仅是氯乙烯溴化	
氯乙醛		制备一离子强度 $I=1.0$mol・L^{-1},pH8.4 的 NH_3 缓冲液,自-0.7V记录,测量第一波的高度	适当数量的甲醛不干扰	3

本表参考文献:

1 Elving P. J, Tang C. S. Anal Chem, 1951; 23: 341

2 国家标准 GB 332—77, 1988

3 Elving P J, Bennett C E. Anal Chem, 1954; 26: 1572

四、杂环化合物的极谱测定

表 7-22 测定杂环化合物的极谱方法[9]

被测定物质	分析试样	测定程序	附注
一叶萩碱	一叶萩生药粉	试样 0.5g,以少量氨水润湿,用 5ml$CHCl_3$ 提取,取提取液 1ml,在水浴上蒸去 $CHCl_3$,加 1ml95%乙醇溶解样品,再加入 5ml0.2mol・L^{-1} NH_4Cl 及 4mlH_2O,通 $N_2$10min 后,记录极谱,$E_{1/2}=-1.05$V	
朴他散(*O*,*O*-二乙基-*O*-(4-甲基香豆基)-7-硫代磷酸盐)		配制一含有 80%乙醇,0.1mol・L^{-1}四甲基羟胺,和 12.3g・L^{-1}硼酸(pH9.2)的溶液,自-1.4V 记录,如有任何单乙基双产物存在,则样品溶液用可靠的单乙基双物质使之饱和并减去该单乙基双化合物饱和溶液的小的 i_d	4-甲基-7-羟基香豆素在更负的电位出现,*O*,*O*-二乙基氯硫代磷酸不还原
4-甲基-2-硫尿嘧啶		制备一个在 1mol・L^{-1}NaOH 中的溶液,自-0.6V 至-0.1V 记录阳极波	平均误差±3%,该方法比其他一般用的方法更快和更具体
吡啶酰胺		见“异菸碱酰胺”	
吖啶黄		制备一个在 0.1mol・L^{-1} HCl 中溶液,自 0V 起记录,测量两个波的总高度	平均偏差大约为±0.3%
吗啡	罂粟	粉末试样 3g,在 105℃下干燥 3h,100ml 1mol・L^{-1} HCl 提取,过滤稀释至 250ml,取 5ml 加 2ml 1mol・$L^{-1}NaNO_2$,静止 5min,加 3ml 20%KOH 和 7 滴 0.5%动物胶,自-0.5V 记录,根据标准曲线计算吗啡的浓度	在酸性 Al_2O_3 上进行色层分离得到更精确的结果

续表

被测定物质	分析试样	测 定 程 序	附 注
异菸碱氨和皮考林氨	异菸碱氨和皮考林氨与其酸共存	配制一含有(0.2～2)mmol待测物的磷酸缓冲液(pH11.5)自－1.0V记录	酸的波在该pH值下小得可以忽略
那可托灵		配制一试样的0.1mol·L^{-1}HCl溶液,取该液4ml与1ml 1mol·L^{-1} NH_3混合,在沸水浴上加热10min,冷却,加1ml 1mol·L^{-1} HCl和2滴0.5%动物胶,自－1.0V记录	其他罂粟生物碱不干扰
芸香苷	芸香苷制剂	0.1g样品溶于甲醇中,稀释至25ml,取0.5ml与0.5ml甲醇、5ml0.1mol·L^{-1} H_2SO_4、2ml3mol·$L^{-1}$$KNO_3$混合,混合液通$N_2$2.5min,加2.5ml2.5mol·$L^{-1}$NaOAc,再通$N_2$4min,自0V起记录	在普通制剂中没有发现干扰物质
拍卡因[2-丁氧基-4-(2-二乙氨基乙氨基甲酰)-喹啉盐酸化物]		制备一含有(0.1～4)mmol拍卡因和pH7.0缓冲液($NaOH-KH_2PO_4$)的溶液,自－0.7V记录	肾上腺素和最普通的麻醉剂不干扰
咖啡因(碱),可可碱,或茶叶碱		(25～100)mg样品溶于100ml 1mol·L^{-1} HOAc中,如混浑需过滤,取清液2ml与1ml饱和Br_2水混合,用1mol·L^{-1}HOAc稀释至10ml,用N_2气除去Br_2,自－0.4V记录	相对误差±3%,提出的这类化合物产生几乎同样的电活性物质。氨基比林,安替比林,和非那西汀有干扰,但是阿司匹林,巴比土酸盐,可待因(碱),毛地黄毒素,麻黄碱和罂粟碱不干扰
糖精		制备一个在PO_4^{3-}缓冲液中,pH10.0的含有约0.4mmol糖精的溶液,自－1.6V起记录,在蔗糖酶存在下,使用酸性缓冲液pH2.0,自－0.9V起记录	在大大过量的蔗糖存在下相对误差±3%
维生素B_2	维生素及维生素混合物	溶解样品于含有0.08mol·L^{-1}酸和0.4mol·L^{-1}KCl的布里顿-鲁宾逊(BR)缓冲液(pH2.8)中,从0V起记录,相对于汞池	相对误差±3%

五、不饱和烃的极谱测定

表7-23 测定不饱和烃的极谱方法

被测定物质	分析试样	测 定 程 序	附 注
乙炔		按1,1,2-三氯乙烯的测定程序进行,见表7-21,但记录自0V开始	C_2H_4不干扰
苊、萘和α-β-甲基萘	煤油	0.3g样品溶于含有0.1mol·L^{-1}碘化四丁基铵的10ml85%二噁烷(二氧杂环己烷)中,自－2.2V起记录	仅仅能测定这些化合物的总量
苯	汽油	溶解1ml样品于9mlHAc中,取该溶液0.5ml加到2ml硝化混合物中(10g干燥NH_4NO_3+100ml浓H_2SO_4),并混合10min,加1ml水,0.1ml饱和CrO_3溶液,搅拌并加热至(90～100)℃3min,假如颜色为红或棕褐色,则再加CrO_3至变成带蓝的绿色,冷却,逐滴加入20%甲醇至蓝绿色。然后加10mlH_2O和10ml吡啶,冷却,加15ml40%NaOH,搅拌,冷却,用(5～10)ml水将其移入分液漏斗中,弃去水层(下层),用5ml20%NaOH洗涤吡啶层,弃去水层,吡啶移入50ml容量瓶中,用10ml硝化混合液(稀释为1+5)酸化,加2ml0.5%动物胶,自+0.2V起记录	标准曲线的使用是主要的,反应为间二硝基苯
苯乙烯单体	聚酯树脂	(0.25～0.5)g试样加到在100ml容量瓶中的50ml95%的乙醇中,振摇1h后用乙醇稀释至刻度,取一部分加至含有0.025mol·L^{-1}氯化四丁基铵的75%乙醇中,自－2.0V起记录	精确度为±0.5%反丁烯二酸,顺丁烯二酸和苯二酸在更正的电位还原

六、硝基及有关化合物的极谱测定

表 7-24　测定硝基及有关化合物的极谱方法

被测定物质	分析试样	测　定　程　序	附　　注	文　献
五氯硝基苯		0.2g 样品于 50ml 容量瓶中，用丙酮稀释至刻度，取此液 1ml 再用丙酮稀至 50ml；试样溶液在 $1mol \cdot L^{-1} KNO_3$，$0.1mol \cdot L^{-1}$ 邻苯二甲酸氢钾 — $0.1mol \cdot L^{-1}$ HCl（pH2.2）缓冲液中，通 N_2 15min，在 0～－1.5V 记录极谱，与标准样品比较计算五氯硝基苯的含量		1
乌洛托品		样品约(0.5～1)g(使乌洛托品稀释后的浓度不超过 $10^{-3}mol \cdot L^{-1}$)，加 2.5ml $5mol \cdot L^{-1} H_2SO_4$，在沸水浴上水解(5～10)min，然后用 $10mol \cdot L^{-1}$ KOH 中和至中性红变色，稀释至 25ml。然后在二甲酰二胺(pH10)的乙醇胺溶液中作极谱图		2
仲胺	伯、仲、叔胺的混合物	取含 1mg 测定物质的胺溶液 1ml，加 1ml 乙酸缓冲液（10mlHOAc ＋ 10ml $2mol \cdot L^{-1}$ NaOH＋80ml H_2O），1ml 新制备的 20%的 $NaNO_2$ 溶液，在 80℃加热 15min，冷却，加 1ml $4mol \cdot L^{-1}$ HCl，5ml 饱和 KCl，5ml 乙醇，和 1ml 5%氨基磺酸铵，在－0.6V 起记录。也可参见“氨基酸”所述		
氨基酸		得到苯二醛溶液在含有硼酸盐缓冲溶液(pH 10.5)的 1.5%乙醇中的极谱。向这溶液的另一份中加入样品并测量第二波波高的降低	方法是非特效的。氨基酸和胺二者均被测定，精确度可达±2%	
硝化甘油	硝-棉甘油掺和药	试样用乙醇提取，在含有 $0.1mol \cdot L^{-1}$ 氯化四甲基铵和 0.002%甲基红溶液中加入上述提取液一份，从－0.4V 起记录	精密度±0.9%，硝化纤维不干扰，在 2-硝基二苯胺存在时有干扰，但能作校正	
硝化甘油，季戊四醇三硝酸酯和 2-硝基二苯胺的混合物		样品溶于丙酮中，取一份试液加到含有 $0.25mol \cdot L^{-1}$ 氯化四甲基铵的 70%乙醇-10%丙酮-20% H_2O 中，得到这三个化合物联合的波。第二份试液用 $1.25mol \cdot L^{-1}$ NaOH 的 75%的乙醇溶液处理，直至硝化甘油被破坏，得到季戊四醇三硝酸酯和 2-硝基二苯胺联合的波。2-硝基二苯胺用分光光度法测定，差值即为另一化合物的含量	硝化纤维不干扰，硝化甘油测定的精确度为±1.7%，季戊四醇三硝酸酯测定的精密度为±0.5%	3
硝基苯	苯胺	2ml 样品用 0.5ml 含有 0.5mg 苯胺黑的浓 HCl 振摇，自 0V 起记录，与标准曲线相比较		
硝基异丙苯	异丙基苯胺	0.2g 样品用 80%乙醇溶解，加入浓 HCl 1.0ml、0.1%明胶 1ml，用 80%乙醇稀至 10ml，在(－0.25～－0.75)V 进行测定		4
硝基苯胺混合物		用一个装有 100mg 橡胶的 4cm 的圆柱，按前沿色层的方法分离邻、间、和对异构体。配制一个 1kg 3% H_2SO_4，166.5g 丙酮和 88.3g $CHCl_3$ 的混合液，水相作洗提液。用 20ml 洗提液能直接测定异构体，或用(7～8)ml 测定 *m*-和 *p*-异构体，*o*-异构体由所得硝基苯胺极谱总量与 *m*-、*p*-异构体之差测得	分析时间<1h，平均误差±1%，必须制作标准曲线和严格控制分析条件	

续表

被测定物质	分析试样	测定程序	附注	文献
氯霉素		样品溶于含有布里顿-鲁宾逊(BR)缓冲液(pH 7.0)的10%乙醇中，自－0.1V起记录 尿样应该首先用缓冲液稀释为(1+10)的稀溶液	含有-$C_6H_4NO_2$基的任何降解产物要干扰	

本表参考文献：

1 部标准 HG 2—84—64 (1971)

2 Ganmalai B. P et al. Zh Prikl Khim, 1966; 39 (10): 2339

3 Ayres W M, Leonard G W. Anal Chem, 1959; 91: 1485

4 匡军，方雪君. 分析化学，1983; 11 (2): 144

七、含硫有机化合物的极谱测定

表 7-25 测定含硫有机化合物的极谱方法

被测定物质	分析试样	测定程序	附注
胱氨酸	面粉	1g样品在25ml 4mol·L^{-1} HCl中，103kPa大气压下加热30min，迅速冷却，用200ml水稀释，过滤，取3ml溶液用含有1.6mmol $CoCl_2$的0.105mol·$L^{-1}NH_3$的缓冲溶液稀释，自－0.7V起记录，测量由于胱氨酸产生的最小的催化波与Co(Ⅰ)的i_d二者之间的差值	
硫化碳	气体混合物	气体吸收于含有1%二乙基氨的乙醇中，该溶液10ml，加入1ml2mol·L^{-1} $LiNO_3$，从－0.6V起记录二乙基一硫代氨基甲酸的阳极波	H_2S和硫醇不干扰

八、混杂有机化合物的极谱测定

表 7-26 测定混杂有机化合物的极谱方法

被测定物质	分析试样	测定程序	附注	文献
乙基钠	汞硫代酸盐	取含有(0.1～1.0)mg汞硫代酸盐溶液加1.0ml浓HCl和1.0ml0.1%明胶，稀至10ml，自0V起记录，并测定第一个波的i_d		
乙基保棉磷	乙基保棉磷乳剂	准确称取(0.1～0.2)g样品，加丙酮约10ml，在不断摇动下加入25ml HCl，通N_2气15min，在(－0.3～1.0)V记录极谱	适用浓度范围(2.9×10^{-4}～4.6×10^{-3})mol·L^{-1}。当环合物含量大于0.04mg·ml^{-1}时对本法有干扰；硫化物、乙硫磷、铁离子和二甲苯在一定范围内对测定无影响	1
二醇类		取含1mmol乙二醇的溶液1ml，加10ml含1mmolKIO_4的磷酸二氢钾-磷酸氢二钠缓冲液(pH7)，静置(15～90)min，加0.1ml1%的动物胶，自－0.6V起记录测定过量的IO_4^-，用1ml水代替乙二醇重复上述步骤，从波高的差计算乙二醇的浓度		

续表

被测定物质	分析试样	测定程序	附注	文献
甲基E605	对硝基苯酚存在下的甲基E605(原油)	试样约0.1g于100ml容量瓶中，用丙酮溶解并稀释至刻度，吸取该液5ml以40%丙酮－0.05mol·L^{-1} HOAc＋0.176mol·L^{-1} NaOAc(pH5.29)为底液，在(0～－0.7)V记录极谱，从标准曲线上求出甲基E605的浓度	甲基E605，对硝基苯酚的半波电位分别为$E_{1/2}$ －0.40V，－0.6V。对硝基酚含量少于12μg·ml^{-1}时不出现波	2
皮蝇磷	兽药	(5～90)mg样品，加15ml5% NaOH(以除去残留的原料2,4,5-三氯酚)溶解，过滤，残渣(样品)用水洗至滤液不显碱性，室温干燥，加乙醚溶解，水浴上蒸去乙醚，加HNO_3＋H_2SO_4(1＋1)混合液4ml，水浴上硝化20min，冷却，加水8ml，乙醇10ml，0.1%动物胶0.25ml，用乙醇稀至25ml，用极谱测定，电压范围为(＋0.3～－0.6)V	$(1\times10^{-2}\sim8\times10^{-4})$ mol·L^{-1}范围内有线性	3
乐果		取10ml经石油醚洗涤后的乐果水溶液，加入适量1mol·L^{-1}溴化四甲铵溶液，使其浓度为0.3mol·L^{-1}，自－1.0V起记录	线性范围为(1.0～2.5) mg·ml^{-1} 底液中不能有酸性或碱性物质，否则会使乐果电活性受到严重抑制	4
过氧化苯酰	多聚乳胶	在100ml容量瓶中，溶解(1.5～1.8)g样品于20ml苯中，加甲醇直至聚合物开始析出，然后加2gNH_4NO_3，1ml0.2%甲基红，用甲醇稀至刻度，静置20min，取部分清液，自＋0.4V起记录	准确度为±(1～6)%	
对硫磷	对硫磷乳油	称取(0.2～0.25)g试样，置于25ml容量瓶中，用丙酮稀至刻度，取上述溶液2ml于50ml容量瓶中，加23ml丙酮，10ml0.5mol·L^{-1} KCl＋0.5mol·L^{-1}HOAc，5ml动物胶，用水稀至刻度，通N_2后，在(0～－1.0)V记录极谱曲线		5
敌百虫	敌百虫工业品	称取(0.3900～0.4100)g样品，以1mol·L^{-1}HOAc溶解后并稀释至100ml。取上述溶液20ml于100ml容量瓶中，加1mol·L^{-1} NaOAc20ml，0.2%明胶2ml，以水稀至刻度，取出部分通N_2后于(－0.20～－1.50)V记录		6
乙酸苯汞		称取0.2000g样品溶于无水乙醇中并稀至100ml。取此液5ml置于50ml容量瓶中，加5ml无水乙醇及5ml0.05mol·L^{-1}硼砂－0.1mol·L^{-1} NaOH缓冲液(pH10)，5ml0.05%明胶，5ml1mol·L^{-1} KNO_3，用水稀至刻度。取出部分通N_2后于(0～－1.9)V记录极谱		7

本表参考文献：

1 武汉市农药研究所．分析化学，1975；2：115

2 黄耀东，蒋迪仪等．化学通报，1965；6：368

3 闫于元．分析化学，1983；11 (4)：298

4 陈明瞻，王毓仪．分析化学，1984；12 (4)：300

5 国家标准GB 2897—82 (1982)

6 王子云，伍雍竟．化学通报，1966；2：117

7 部标准HG 2—81—64 (1971)

九、某些药物的极谱测定数据

表 7-27 某些药物的极谱测定数据

化合物	样品性质	支持电解质	$E_{1/2}$/V (vs. SCE)	线性范围 c/mol·L^{-1}	检测限 c/mol·L^{-1}	文献
乙胺碘呋酮 (Amiodarone)	纯溶液	磷酸-乙酸-硼酸-35%甲醇,pH6	−0.65	$1\times10^{-4}\sim4\times10^{-6}$	4×10^{-6}	1
阿普林定 (Aprindine)	纯溶液	磷酸盐缓冲液,pH7	−1.4	$6\times10^{-5}\sim1\times10^{-6}$	1×10^{-6}	2
氨苄西林 (Ampicillin)	胶囊	0.3mol·L^{-1}HCl-1%HCHO	−0.55	$10^{-2}\sim10^{-5}$		3
阿扎哌隆 (Azaperone)	纯溶液	磷酸-乙酸-硼酸盐-40%二甲基甲酰胺,pH11	−1.45	$1\times10^{-4}\sim2\times10^{-6}$	2×10^{-6}	4
苯哌利多 (Benperidol)	纯溶液	磷酸-乙酸-硼酸盐-40%DMF,pH9	−1.45	$1\times(10^{-4}\sim10^{-6})$	1×10^{-6}	4
洋红霉素 (Carminomycin)	纯溶液	磷酸盐-乙酸盐-20%甲醇,pH3	−0.46	$1\times10^{-3}\sim1\times10^{-5}$	8×10^{-6}	5
氯霉素 (Chloramphenicol)	尿、片剂	四甲基氯化铵-吡啶-甲酸,pH4.3	−0.41	$6\times10^{-4}\sim1.2\times10^{-6}$		6
氯己定 (Chlorhexidine)	片剂	BR-8%DMF,pH7.05	−1.47 (vs. Ag/AgCl)	$(3.3\sim8)\times10^{-5}$	3.3×10^{-5}	7
甲腈脒胺 (Cimetidine)	片剂	1mol·L^{-1}HCl	−0.80	$(4\sim80)\mu g\cdot ml^{-1}$		8
2-甲酰基吡啶 (2-Formylpyridine)	纯溶液	磷酸盐-乙酸盐-硼酸盐-10%甲醇,pH7	−0.9	$1\times10^{-3}\sim1\times10^{-7}$	2×10^{-8}	9
呋喃唑酮 (Furazolidone)	尿	四甲基氯化铵-吡啶-甲酸,pH4.5	−0.17	$1.24\times10^{-6}\sim5.88\times10^{-3}$	1.24×10^{-6}	10
氯哌啶醇 (Haloperidol)	纯溶液	磷酸盐-乙酸盐-硼酸盐-20%丙烯,pH5	−1.25	$1\times(10^{-4}\sim10^{-6})$	1×10^{-6}	11
碘苷 (Idoxuridine)		磷酸盐-甲醇,pH7	−0.97	$1\times10^{-4}\sim5\times10^{-5}$	$2.0\mu g\cdot ml^{-1}$	12
克塞平 (Loxapine)	纯溶液,片剂	H_2SO_4-20%乙醇	−0.85	$1\times10^{-3}\sim1\times10^{-7}$	1×10^{-7}	13
Marcellomycin	纯溶液	磷酸盐-乙酸盐-20%NaOH,pH6	−0.55	$1\times10^{-3}\sim2\times10^{-5}$	1×10^{-5}	14
甲硝唑 (Metronidazole)	片剂	磷酸盐-乙酸盐-硼酸盐-1.6×10^{-3}mol·L^{-1}TritonX-100,pH4.4	−0.31	$7\times10^{-4}\sim1.6\times10^{-4}$	1.6×10^{-5}	15
3-巯基-2-吡啶 (3-Mercapto-2-pyridine)	纯溶液	2mol·$L^{-1}H_2SO_4$	−0.62	$1\times10^{-3}\sim1\times10^{-7}$	1×10^{-7}	16
咪达唑仑 (Midazolam)	纯溶液	磷酸盐-乙酸盐-硼酸盐-20%甲醇,pH6	−0.85	$1\times10^{-3}\sim1\times10^{-7}$	6×10^{-8}	17
萘酞腙 (Naftazone)	纯溶液	磷酸盐-乙酸盐-30%甲醇,pH7	−0.3	$8\times10^{-4}\sim1\times10^{-7}$	5×10^{-8}	18
呋喃妥因 (Nitrofurantoin)	尿,片剂	四甲基氯化铵-吡啶-甲酸,pH4.3	−0.18	$6\times10^{-4}\sim1.2\times10^{-6}$		19

续表

化　合　物	样品性质	支持电解质	$E_{1/2}$/V (vs. SCE)	线性范围 c/mol·L^{-1}	检测限 c/mol·L^{-1}	文献
呋喃西林 (Nitrofurazone)	尿	四甲基氯化铵-吡啶-甲酸，pH4.3	−0.18	1.24×10^{-6}～5.88×10^{-3}	1.24×10^{-6}	11
尼群地平 (Nitrendipine)	片剂	30%甲醇-乙酸盐-磷酸盐，pH6		10^{-8}～10^{-4}		20
哌嗪 (Piperazine)	片剂	BR 缓冲液，pH2.3	−0.8	1.6×10^{-5}～1.92×10^{-4}		21
吡罗昔康 (Piroxicam)	纯溶液	0.05mol·$L^{-1}H_2SO_4$-20%甲醇	−0.96	1×10^{-4}～1×10^{-7}	5×10^{-8}	22
氯胍 (Proguanil)	片剂	BR-8%DMF，pH7.05	−1.57 (vs. Ag/AgCl)	5×10^{-6}～5×10^{-3}	5×10^{-6}	8
山道年 (Santonin)	植物	30%乙醇-溴化四甲基铵-乙酸盐-硼酸盐，pH5.3				23
螺哌隆 (Spiperone)	纯溶液	磷酸盐-乙酸盐-硼酸盐-40%DMF，pH9	−1.45	1×10^{-4}～2×10^{-6}	2×10^{-6}	4
噻洛芬酸 (Tiaprofenic Acid)	片剂	乙酸盐缓冲液，pH5.5	−0.99 (vs. Ag/AgCl)	(0.5～5.0)μg·ml^{-1}		24
三唑仑 (Triazolam)	纯溶液	磷酸盐-乙酸盐-硼酸盐-20%甲醇，pH6	−0.90	1×10^{-3}～1×10^{-7}	4×10^{-8}	25

本表参考文献：

1 Vire J C, Gallo Hermosa B et al. Analusis, 1986; 14: 40
2 O Garcin De Alvarez, Patriarche G J. Analusis, 1980; 8: 26
3 Squella J A et al. J Assoc Off Anal Chem, 1980; 63: 1049
4 Vire J C, Fischer M et al. Analusis, 1982; 10: 19
5 Mebsout F, Vire J C et al. Anal Lett, 1984; 17: 805
6 Morales A et al. Analyst, 1984; 109: 633
7 Toma Vert F et al. Talanta, 1983; 30: 977
8 Ambrosio S P et al. Ibid, 1985; 68: 1060
9 Vire J C, Dejager R L et al. Fresenius Z Anal Chem, 1981; 307: 277
10 Morales A et al. Analyst, 1987; 112: 971
11 Vire J C, Fischer M et al. Talanta, 1981; 28: 313
12 Chatten L G, Amankwa L. Ibid, 1985; 110: 1369
13 Vire J C, Kauffmann J M et al. Anal Lett, 1982; 15: 1331
14 Mebsout F, Vire J C et al. Anal Lett, 1985; 18: 1431
15 Abu Zuhri A Z, Al-Khalil S I et al. Anal Lett, 1986; 19: 453
16 Lejeune R, Vandenbalck J L et al. Bull Soc Chim Belg, 1982; 91: 751
17 Vire J C, Gallo Hermosa B et al. Anal Chem Acta, 1987; 196: 205
18 Vire J C, Patriarche G J et al. Frescnius'Z Anal Chem, 1979; 299: 197
19 Morales A et al. Analyst, 1984; 109: 633
20 Squella J A et al. Anal Lett, 1988; 21: 2293
21 Walash M I et al. J Assoc Off Anal Chem, 1985; 68: 532
22 Vire J C, Kauffmann J M et al. Analusis, 1985; 13: 134
23 Barek J et al. Collect Czech Chem Commun, 1986; 51: 2466
24 Mohamed M E et al. J Assoc off Anal Chem, 1984; 67: 684
25 Vire J C, Patriarche G J. J Electroanal Chem, 1986; 214: 275

第六节　元素及无机物在有机溶剂中的极谱特性[7、8]

这节列出元素及无机化合物在30多种有机溶剂中的极谱特性。它是按照有机溶剂的分类排列。在“其他特性”栏内，“n”表示参与电极反应的电子数，“I”表示扩散电流常数。如果是有机溶剂和水的混合溶剂，列出了它们的体积分数。稀土元素在有机溶剂中的极谱特性，集中列表。除表中注明工作电极种类之外，其他均为滴汞电极。

一、元素及无机物在酮、醇类溶剂中的极谱特性

表 7-28　元素及稀土元素在丙酮中的极谱特性

被测定物质	c/mmol・L^{-1}	支持电解质	$E_{1/2}$/V	参比电极	温度	其他特性
Rb(Ⅰ)	1.0	0.001mol・L^{-1}$(C_4H_9)_4NI$	−1.916	SCE	—	
I^-		0.1mol・L^{-1}$NaClO_4$	+0.22	—	—	
			+0.62	—	—	工作电极：铂箔电极
稀土元素						
Dy(Ⅲ)	0.5～1.14	0.1mol・L^{-1}$(C_2H_5)_4NClO_4$	−1.44	SCE	—	
Er(Ⅲ)	0.5～1.14	0.1mol・L^{-1}$(C_2H_5)_4NClO_4$	−1.43	SCE	—	
Eu(Ⅱ)	0.5～1.14	0.1mol・L^{-1}$(C_2H_5)_4NClO_4$	−1.79	SCE	—	
Eu(Ⅲ)	0.5～1.14	0.1mol・L^{-1}$(C_2H_5)_4NClO_4$	−0.03	SCE	—	
Gd(Ⅲ)	0.5～1.14	0.1mol・L^{-1}$(C_2H_5)_4NClO_4$	−1.49	SCE	—	
Ho(Ⅲ)	0.5～1.14	0.1mol・L^{-1}$(C_2H_5)_4NClO_4$	−1.44	SCE	—	
Nd(Ⅲ)	0.5～1.14	0.1mol・L^{-1}$(C_2H_5)_4NClO_4$	−1.49	SCE	—	
Pr(Ⅲ)	0.5～1.14	0.1mol・L^{-1}$(C_2H_5)_4NClO_4$	−1.47	SCE	—	
Sm(Ⅱ)	0.5～1.14	0.1mol・L^{-1}$(C_2H_5)_4NClO_4$	−1.70	SCE	—	
Sm(Ⅲ)	0.5～1.14	0.1mol・L^{-1}$(C_2H_5)_4NClO_4$	−1.13	SCE	—	
Tb(Ⅲ)	0.5～1.14	0.1mol・L^{-1}$(C_2H_5)_4NClO_4$	−1.38	SCE	—	
Yb(Ⅱ)	0.5～1.14	0.1mol・L^{-1}$(C_2H_5)_4NClO_4$	−1.71	SCE	—	
Yb(Ⅲ)	0.5～1.14	0.1mol・L^{-1}$(C_2H_5)_4NClO_4$	−0.71	SCE	—	

表 7-29　元素及化合物在甲醇中的极谱特性

被测定物质	c/mmol・L^{-1}	支持电解质	$E_{1/2}$/V	参比电极	温度/℃	其他特性
Bi(Ⅲ)	0.5	0.2mol・L^{-1} LiCl	+0.076	Ag/AgCl	25	
Cd(Ⅱ)	0.5	0.2mol・L^{-1} LiCl	+0.595	Ag/AgCl	25	
Co(Ⅱ)	0.5	0.2mol・L^{-1} LiCl	+1.136	Ag/AgCl	25	
Cr(Ⅱ)	0.5	0.2mol・L^{-1} LiCl	+1.301	Ag/AgCl	25	
Cr(Ⅲ)	0.5	0.2mol・L^{-1} LiCl	+0.531	Ag/AgCl	25	
Cu(Ⅱ)	0.5	0.2mol・L^{-1} LiCl	+0.246	Ag/AgCl	25	
Fe(Ⅱ)	0.5	0.2mol・L^{-1} LiCl	+1.214	Ag/AgCl	25	
I^-	—	0.1mol・L^{-1} $NaClO_4$	+0.40	SCE	—	工作电极：铂箔电极
Mn(Ⅱ)	0.5	0.2mol・L^{-1} LiCl	+1.357	Ag/AgCl	25	
Ni(Ⅱ)	0.5	0.2mol・L^{-1} LiCl	+0.917	Ag/AgCl	25	
Zn(Ⅱ)	0.5	0.2mol・L^{-1} LiCl	+1.140	Ag/AgCl	25	
$ZrOCl_2\cdot 8H_2O$	0.5～5.0	0.1mol・L^{-1} LiCl	−1.41	SCE	25±0.1	
$Zr(SO_4)_2$	0.5～5.0	0.1mol・L^{-1} LiCl	−1.25，−1.55	SCE	25±0.1	

表 7-30 元素及化合物在甲醇-水中的极谱特性

被测定物质	c/mmol·L^{-1}	支持电解质	$E_{1/2}$/V	参比电极	温度/℃	$\varphi_{(甲醇)}$/%
H_6TeO_6	0.5	0.1mol·L^{-1} NaOH	−1.56	SCE	—	10
			−1.525			20
			−1.48			30
			−1.47			40
			−1.462			50
K_2CrO_4	1.0	0.1mol·L^{-1} NaOH	−1.07	SCE	—	10
			−1.085			20
			−1.095			30
			−1.1			40
			−1.09			50
			−1.085			60
			−1.075			70
Mn(Ⅱ)	0.9	0.1mol·L^{-1} KCl 或 KBr 或 KI	−1.468	SCE	—	10
			−1.467			20
			−1.458			30
			−1.459			40
			−1.460			50
Ni(Ⅱ)	0.9	0.1mol·L^{-1} $NaClO_4$ + 0.05mol·L^{-1}苯酰胺基乙酸钠	−1.036	SCE	—	10
			−1.030			20
			−1.022			30
			−1.020			40
			−1.028			50
			−1.030			60

表 7-31 元素及化合物在乙醇中的极谱特性

被测定物质	c/mmol·L^{-1}	支持电解质	$E_{1/2}$/V	参比电极	温度/℃
Bi(Ⅲ)	0.5	0.2mol·L^{-1} LiCl	+0.056	Ag/AgCl	25
Cd(Ⅱ)	0.5	0.2mol·L^{-1} LiCl	+0.590	Ag/AgCl	25
Co(Ⅱ)	0.5	0.2mol·L^{-1} LiCl	+1.082	Ag/AgCl	25
Cr(Ⅱ)	0.5	0.2mol·L^{-1} LiCl	+1.238	Ag/AgCl	25
Cr(Ⅲ)	0.5	0.2mol·L^{-1} LiCl	+0.508	Ag/AgCl	25
Cu(Ⅱ)	0.5	0.2mol·L^{-1} LiCl	+0.280	Ag/AgCl	25
Fe(Ⅱ)	0.5	0.2mol·L^{-1} LiCl	+1.126	Ag/AgCl	25
Mn(Ⅱ)	0.5	0.2mol·L^{-1} LiCl	+1.294	Ag/AgCl	25
Ni(Ⅱ)	0.5	0.2mol·L^{-1} LiCl	+0.478	Ag/AgCl	25
$Pr(ClO_4)_3$	≈1.0	$LiClO_4$ 溶液	−1.55～−1.61，<−1.70～−1.45	SCE	25±0.1
$Pr(ClO_4)_3$	≈1.0	$LiClO_4$ 中含大量的 LiCl	−1.60～−1.73，−1.78～−1.83，−1.84～−1.91	SCE	25±0.1
$Pr(ClO_4)_3$	≈1.0	$LiClO_4$ 溶液中含 0.1～0.2mol·L^{-1}的 LiCl	−1.55，−1.65，−1.75，−1.80	SCE	25±0.1
$Se(ClO_4)_3$	1.5	0.1mol·L^{-1}LiCl	−1.681	汞池	—
Y(Ⅲ)	3.0	0.1mol·L^{-1} LiCl	−1.496，−1.825	汞池	—
Zn(Ⅱ)	0.5	0.2mol·L^{-1} LiCl	+1.209	Ag/AgCl	25

表 7-32 无机物在乙醇-水中的极谱特性

被测定物质	c/mmol·L^{-1}	支持电解质	$E_{1/2}$/V	参比电极	温度/℃	$\varphi_{(乙醇)}$/%
H_6TeO_4	0.5	0.1mol·L^{-1} NaOH	−1.55	—	—	10
			−1.50			20
			−1.465			30
			−1.435			40
			−1.40			50
K_2CrO_4	1.0	0.1mol·L^{-1} NaOH	−1.12	—	—	10
			−1.15			20
			−1.163			30
			−1.17			40
			−1.15			50
			−1.115			60
			−1.07			70
Mn(Ⅱ)	0.9	0.1mol·L^{-1} KCl/KBr/KI	−1.462	SCE	29	10
			−1.457			20
			−1.445			30
			−1.455			40
			−1.442			50
			−1.441			60
			−1.420			80
Ni(Ⅱ)	0.9	0.1mol·L^{-1} $NaClO_4$+0.05 mol·L^{-1}马尿酸钠,pH4	−1.040	SCE	—	10
			−1.047			20
			−1.054			30
			−1.065			40
			−1.049			50
$SCCl_3$	1.5	0.1mol·L^{-1} LiCl,pH3.11	−1.802	汞池	—	25
		0.1mol·L^{-1} LiCl,pH3.06	−1.818			50
		0.1mol·$L^{-1}$$(CH_3)_4NCl$,pH2.86	−1.852			25
		0.1mol·$L^{-1}$$(CH_3)_4NCl$,pH3.27	−1.734			50
Y(Ⅲ)	3.0	0.1mol·L^{-1} LiCl,pH2.78	−1.856,	汞池	—	25
			−1.932,			
			−2.093			
		pH5.11	−1.773,			50
			−2.018			
		pH2.81	−1.884,			75
			−1.990			
		pH4.76	−1.757			75

表 7-33 元素及化合物在乙二醇中的极谱特性

被测定物质	c/mmol·L^{-1}	支持电解质	$E_{1/2}$/V	参比电极	温度/℃	其他特性
Bi(Ⅲ)	0.5	0.2mol·L^{-1} LiCl	+0.088	Ag/AgCl	25	
Cd(Ⅱ)	0.5	0.2mol·L^{-1} LiCl	+0.600	Ag/AgCl	25	
Co(Ⅱ)	0.5	0.2mol·L^{-1} LiCl	+1.148	Ag/AgCl	25	
Cr(Ⅱ)	0.5	0.2mol·L^{-1} LiCl	+1.317	Ag/AgCl	25	
Cu(Ⅱ)	0.5	0.2mol·L^{-1} LiCl	+0.218	Ag/AgCl	25	
Fe(Ⅱ)	0.5	0.2mol·L^{-1} LiCl	+1.240	Ag/AgCl	25	
I^-	—	0.1mol·L^{-1} $NaClO_4$	+0.42,	SCE	—	工作电极：铂箔电极
			+0.52			
Mn(Ⅱ)	0.5	0.2mol·L^{-1} LiCl	+1.396	Ag/AgCl	25	
Ni(Ⅱ)	0.5	0.2mol·L^{-1} LiCl	+0.926	Ag/AgCl	25	
Zn(Ⅱ)	0.5	0.2mol·L^{-1} LiCl	+1.028	Ag/AgCl	25	

表 7-34　元素在丙醇中的极谱特性

被测定元素	c/mmol・L^{-1}	支持电解质	$E_{1/2}$/V	参比电极	温度/℃
Bi(Ⅲ)	0.5	0.2mol・L^{-1} LiCl	+0.048	Ag/AgCl	25
Cd(Ⅱ)	0.5	0.2mol・L^{-1} LiCl	+0.585	Ag/AgCl	25
Co(Ⅱ)	0.5	0.2mol・L^{-1} LiCl	+1.066	Ag/AgCl	25
Cr(Ⅲ)	0.5	0.2mol・L^{-1} LiCl	+0.487	Ag/AgCl	25
Cu(Ⅱ)	0.5	0.2mol・L^{-1} LiCl	+0.291	Ag/AgCl	25
Fe(Ⅱ)	0.5	0.2mol・L^{-1} LiCl	+1.112	Ag/AgCl	25
Mn(Ⅱ)	0.5	0.2mol・L^{-1} LiCl	+1.272	Ag/AgCl	25
Ni(Ⅱ)	0.5	0.2mol・L^{-1} LiCl	+0.439	Ag/AgCl	25

表 7-35　元素及化合物在丙醇-水中的极谱特性

被测定物质	c/mmol・L^{-1}	支持电解质	$E_{1/2}$/V	参比电极	温度/℃	$\varphi_{(丙醇)}$/%
H_6TeO_4	0.5	0.1mol・L^{-1} NaOH	−1.55	—	—	10
			−1.497			20
			−1.458			30
			−1.438			40
			−1.397			50
K_2CrO_4	1.0	0.1mol・L^{-1} NaOH	−1.213	—	—	10
			−1.257			20
			−1.235			30
			−1.215			40
			−1.17			50
			−1.115			60
			−1.065			70
Mn(Ⅱ)	0.9	0.1mol・L^{-1} KCl 或 KBr 或 KI	−1.459	SCE	29	10
			−1.458			20
			−1.451			30
			−1.452			40
			−1.449			50
			−1.438			60
			−1.421			80
Ni(Ⅱ)	0.9	0.1mol・L^{-1} $NaClO_4$ + 0.05mol・L^{-1}苯酰胺基乙酸钠(pH4)	−1.082	SCE	—	10
			−1.104			20
			−1.109			30
			−1.112			40
			−1.104			50
			−1.088			60

表 7-36　元素在异丙醇中的极谱特性

被测定元素	c/mmol・L^{-1}	支持电解质	$E_{1/2}$/V	参比电极	温度/℃
Cr(Ⅱ)	0.5	0.2mol・L^{-1} LiCl	+1.218	Ag/AgCl	25
Cr(Ⅲ)	0.5	0.2mol・L^{-1} LiCl	+0.396	Ag/AgCl	25
Cu(Ⅱ)	0.5	0.2mol・L^{-1} LiCl	+0.284	Ag/AgCl	25
Fe(Ⅱ)	0.5	0.2mol・L^{-1} LiCl	+1.128	Ag/AgCl	25
Mn(Ⅱ)	0.5	0.2mol・L^{-1} LiCl	+1.298	Ag/AgCl	25

表 7-37　元素及化合物在丁醇中的极谱特性

被测定物质	c/mmol·L^{-1}	支持电解质	$E_{1/2}$/V	参比电极	温度/℃	其他特性
Bi(Ⅲ)	0.5	0.2mol·L^{-1} LiCl	+0.04	Ag/AgCl	25	
Cd(Ⅱ)	0.5	0.2mol·L^{-1} LiCl	+0.581	Ag/AgCl	25	
Co(Ⅱ)	0.5	0.2mol·L^{-1} LiCl	+1.063	Ag/AgCl	25	
Cr(Ⅱ)	0.5	0.2mol·L^{-1} LiCl	+1.200	Ag/AgCl	25	
Cr(Ⅲ)	0.5	0.2mol·L^{-1} LiCl	+0.471	Ag/AgCl	25	
Fe(Ⅱ)	0.5	0.2mol·L^{-1} LiCl	+1.103	Ag/AgCl	25	
Mn(Ⅱ)	0.5	0.2mol·L^{-1} LiCl	+1.266	Ag/AgCl	25	
Ni(Ⅱ)	0.5	0.2mol·L^{-1} LiCl	+0.422	Ag/AgCl	25	
I^-	—	0.2mol·L^{-1} $LiClO_4$	+0.42	SCE	—	工作电极：铂箔电极

表 7-38　元素在叔丁醇-水中的极谱特性

被测定元素	c/mmol·L^{-1}	支持电解质	$E_{1/2}$/V	参比电极	温度/℃	$\varphi_{(叔丁醇)}$/%
Ni(Ⅱ)	0.9	0.1mol·L^{-1}高氯酸钠+0.05mol·L^{-1}苯酰胺基乙酸钠(pH4)	−1.02	SCE	—	10
			−1.127			20
			−1.130			30
			−1.122			40
			−1.104			50
			−1.099			60
Mn(Ⅱ)	0.9	0.1mol·L^{-1} KCl(或KBr,或KI)	−1.460	SCE	29	10
			−1.451			20
			−1.453			30
			−1.441			40
			−1.438			50
			−1.431			60
			−1.417			80

表 7-39　元素在戊醇中的极谱特性

被测定元素	c/mmol·L^{-1}	支持电解质	$E_{1/2}$/V	参比电极	温度/℃
Co(Ⅱ)	0.5	0.2mol·L^{-1} LiCl	+1.030	Ag/AgCl	25
Cr(Ⅱ)	0.5	0.2mol·L^{-1} LiCl	+1.223	Ag/AgCl	25
Fe(Ⅱ)	0.5	0.2mol·L^{-1} LiCl	+1.120	Ag/AgCl	25
Mn(Ⅱ)	0.5	0.2mol·L^{-1} LiCl	+1.265	Ag/AgCl	25

表 7-40　无机物在甘油中的极谱特性

被测定物质	c/mmol·L^{-1}	支持电解质	$E_{1/2}$/V	参比电极	温度/℃
$NaH_2PO_3 \cdot H_2O$	5.3～98.7	0.0005mol·L^{-1} $(C_2H_5)_4NClO_4$ + 0.0053mol·L^{-1} C_6H_5OH	−0.64	SCE	20±0.1
$NaH_2PO_3 \cdot 2.5H_2O$	5.3～98.7	0.0005mol·L^{-1} $(C_2H_5)_4NClO_4$ + 0.0053mol·L^{-1} C_6H_5OH	−0.605	SCE	20±0.1
$Na_2HPO_3 \cdot 5H_2O$	5.3～98.7	0.0005mol·L^{-1} $(C_2H_5)_4NClO_4$ + 0.0053mol·L^{-1} C_6H_5OH	−0.42	SCE	20±0.1
$Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$	5.3～98.7	0.0005mol·L^{-1} $(C_2H_5)_4NClO_4$ + 0.0053mol·L^{-1} C_6H_5OH	−0.225	SCE	20±0.1
$Na_3PO_4 \cdot 6H_2O$	5.3～98.7	0.0005mol·L^{-1} $(C_2H_5)_4NClO_4$ + 0.0053mol·L^{-1} C_6H_5OH	−0.31	SCE	20±0.1
$Na_2H_2P_2O_5$	5.3～98.7	0.0005mol·L^{-1} $(C_2H_5)_4NClO_4$ + 0.0053mol·L^{-1} C_6H_5OH	−0.605	SCE	20±0.1
$Na_3HP_2O_5 \cdot 6H_2O$	5.3～98.7	0.0005mol·L^{-1} $(C_2H_5)_4NClO_4$ + 0.0053mol·L^{-1} C_6H_5OH	−0.34	SCE	20±0.1

续表

被测定物质	c/mmol·L^{-1}	支持电解质	$E_{1/2}$/V	参比电极	温度/℃
$Na_2H_2P_2O_6 \cdot 6H_2O$	5.3～98.7	0.0005mol·L^{-1} $(C_2H_5)_4NClO_4$ + 0.0053mol·$L^{-1}$$C_6H_5OH$	−0.37	SCE	20±0.1
$Na_3HP_2O_6 \cdot 8H_2O$	5.3～98.7	0.0005mol·L^{-1} $(C_2H_5)_4NClO_4$ + 0.0053mol·$L^{-1}$$C_6H_5OH$	−0.37	SCE	20±0.1
$Na_2H_2P_2O_7 \cdot 6H_2O$	5.3～98.7	0.0005mol·L^{-1} $(C_2H_5)_4NClO_4$ + 0.0053mol·$L^{-1}$$C_6H_5OH$	−0.33	SCE	20±0.1

二、元素及无机物在腈类溶剂中的极谱特性

表 7-41　元素及无机物在乙腈中的极谱特性

被测定物质	c/mmol·L^{-1}	支持电解质	$E_{1/2}$/V	参比电极	温度/℃	其他特性
1. 元素及无机物						
Ag(Ⅰ)	1.0	0.001mol·$L^{-1}$$(C_4H_9)_4NI$	+2.4	Rb	—	
$AgClO_4$	1.0	0.1mol·$L^{-1}$$NaClO_4$	+0.42	SCE	25±0.2	
	1.0	0.1mol·$L^{-1}$$NaClO_4$	+0.1	SCE	25	工作电极：旋转铂电极
$AgClO_4$	--	0.1mol·$L^{-1}$$(C_4H_9)_4NClO_4$	+0.13	$Ag/AgNO_3$	25±0.1	
$Al(ClO_4)_3 \cdot 9H_2O$	1.0	0.1mol·$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NClO_4$	−1.42	SCE	25±0.1	
$Al(ClO_4)_3 \cdot 6H_2O$	—	0.1mol·$L^{-1}$$(C_4H_9)_4NClO_4$	−1.64	$Ag/AgNO_3$	25±0.1	
$Am(ClO_4)_3$	1.0	0.1mol·$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NClO_4$	−1.65 −2.0	SCE	—	
$Ba(ClO_4)_2$	1.0	0.1mol·$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NClO_4$	−1.63	SCE	25±0.5	
	—	0.1mol·$L^{-1}$$(C_4H_9)_4NClO_4$	−1.92	$Ag/AgNO_3$	25±0.1	
$Be(ClO_4)_2$	1.0	0.1mol·$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NClO_4$	−1.6	SCE	25	
$Ca(ClO_4)_2$	—	0.1mol·$L^{-1}$$(C_4H_9)_4NClO_4$	−2.14	$Ag/AgNO_3$	25±0.1	
$Ca(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$	1.0	0.1mol·$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NClO_4$	−1.82	SCE	25±0.5	
CaI_2	1.0	0.1mol·$L^{-1}$$(C_4H_9)_4NI$	−1.24	汞池	25±0.2	
Cd(Ⅱ)	—	0.001mol·$L^{-1}$$(C_4H_9)_4NI$	+1.72	Rb	—	
$Cd(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$	0.1	0.1mol·$L^{-1}$$NaClO_4$	−0.5	SCE	25	工作电极：旋转铂电极
	1.0	0.1mol·$L^{-1}$$NaClO_4$	−0.27	SCE	25±0.5	
$Cd(ClO_4)_2 \cdot 4H_2O$	0.1	0.1mol·$L^{-1}$$(C_4H_9)_4NClO_4$	−0.61	汞池	25±0.2	
$Cd(ClO_4)_2$	—	0.1mol·$L^{-1}$$(C_4H_9)_4NClO_4$	−0.55	$Ag/AgNO_3$	25±0.1	
Co(Ⅱ)	—	0.001mol·$L^{-1}$$(C_4H_9)_4NI$	+1.37	Rb		
$Co(ClO_4)_2$	1.0	0.1mol·$L^{-1}$$NaClO_4$	−0.545	SCE	30	
$Co(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$	1.0	0.1mol·$L^{-1}$$NaClO_4$	−0.65	SCE	25	
	—	0.1mol·$L^{-1}$$(C_4H_9)_4NClO_4$	−0.96	$Ag/AgNO_3$	25±0.1	
CsI	饱和溶液(<0.5)	0.1mol·$L^{-1}$$(C_4H_9)_4NClO_4$	−1.34	汞池	25±0.2	
Cr(Ⅱ)	—	0.001mol·$L^{-1}$$(C_4H_9)_4NI$	+0.86	Rb	—	
$Cr(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$	1.0	0.1mol·$L^{-1}$$NaClO_4$	−1.12	SCE	25	
$Cr(ClO_4)_3 \cdot 6H_2O$	—	0.1mol·$L^{-1}$$(C_4H_9)_4NClO_4$	−1.39 −0.3	$Ag/AgNO_3$	25±0.1	
Cu(Ⅰ)	—	0.001mol·$L^{-1}$$(C_4H_9)_4NI$	+1.65	Rb	—	
CuCl(Ⅰ)	1.0	0.1mol·$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NClO_4$ + 1mmol·$L^{-1}$$[Cl^-]$	+0.585, +0.248, −0.832, −1.110	$Ag/AgNO_3$	25±0.1	工作电极：铂电极
		0.1mol·$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NClO_4$ + 7mmol·$L^{-1}$$[Cl^-]$	+0.190, −1.262,	$Ag/AgNO_3$	25±0.1	工作电极：铂电极

续表

被测定物质	c/mmol·L^{-1}	支持电解质	$E_{1/2}$/V	参比电极	温度/℃	其他特性
CuCl(Ⅰ)			+0.580, −0.818			
$CuBr_2$	1.0	0.1mol·$L^{-1}(C_2H_5)_4NClO_4$	+0.580, −0.818	$Ag/AgNO_3$	25±0.1	工作电极：铂电极
		0.1mol·$L^{-1}(C_2H_5)_4NClO_4$ + 1mmol·$L^{-1}[Cl^-]$	+0.488, +0.110, −0.820	$Ag/AgNO_3$	25±0.1	工作电极：铂电极
$CuCl_2$	1.0	0.1mol·$L^{-1}(C_2H_5)_4NClO_4$	+0.587, −0.817	$Ag/AgNO_3$	25±0.1	工作电极：铂电极
		0.1mol·$L^{-1}(C_2H_5)_4NClO_4$ + 2mmol·$L^{-1}[Cl^-]$	+0.495, +0.155, −0.920, −1.410	$Ag/AgNO_3$	25±0.1	工作电极：铂电极
		0.1mol·$L^{-1}(C_2H_5)_4NClO_4$ + 10mmol·$L^{-1}[Cl^-]$	−0.055 −1.260	$Ag/AgNO_3$	25±0.1	工作电极：铂电极
$Cu(ClO_4)_2\cdot 6H_2O$	—	0.1mol·$L^{-1}(C_4H_9)_4NClO_4$	−0.62, >−0.36	$Ag/AgNO_3$	25±0.1	
	0.2	0.1mol·$L^{-1}(C_2H_5)_4NClO_4$	+1.0, −0.5	SCE	25	工作电极：旋转铂电极
	1.0	0.1mol·$L^{-1}NaClO_4$	−0.36	SCE	25	
$Cu(ClO_4)_2\cdot xH_2O$	1.0	0.1mol·$L^{-1}(C_4H_9)_4NClO_4$	−0.14	汞池	25±0.2	
$Fe(ClO_4)_2\cdot 6H_2O$	0.1	0.1mol·$L^{-1}NaClO_4$	+1.55	SCE	20	工作电极：旋转铂电极
	0.4	0.2mol·$L^{-1}NaClO_4$	+1.6	SCE	25	$Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+} + e$
$Fe(ClO_4)_2\cdot 6H_2O$	—	0.1mol·$L^{-1}(C_4H_9)_4NClO_4$	−1.33	$Ag/AgNO_3$	25±0.1	
$Fe(ClO_4)_3\cdot 6H_2O$	0.1	0.1mol·$L^{-1}NaClO_4$	+1.15	SCE	20	工作电极：旋转铂电极
	0.1	0.2mol·$L^{-1}NaClO_4$	+1.1	SCE	25	$Fe^{3+} + e \longrightarrow Fe^{2+}$
$Fe(ClO_4)_3\cdot 6H_2O$	1.0	0.1mol·$L^{-1}NaClO_4$	−1.00	SCE	25	
	—	0.1mol·$L^{-1}(C_4H_9)_4NClO_4$	−1.33, >−0.36	$Ag/AgNO_3$	25±0.1	
二茂铁	0.5	0.1mol·$L^{-1}NaClO_4$	+0.31	SCE	20	
乙酰二茂铁	0.5	0.1mol·$L^{-1}NaClO_4$	+0.555	SCE	20	
乙酰乙酰基二茂铁	0.5	0.1mol·$L^{-1}NaClO_4$	+0.560	SCE	20	
$GeCl_4$	0.1,水溶液	0.1mol·$L^{-1}(C_2H_5)_4NClO_4$	+0.33, −0.16, −1.10	SCE	25±0.2	
	0.1,水溶液	0.1mol·$L^{-1}(C_2H_5)_4NClO_4$	−1.27	SCE	25±0.2	
	0.1,水溶液	0.1mol·$L^{-1}(C_2H_5)_4NI$	约−1.0	SCE	25±0.2	
HBr	1.0	0.1mol·$L^{-1}(C_2H_5)_4NClO_4$	−0.90	SCE	25±0.5	
HCl	1.0	0.1mol·$L^{-1}(C_2H_5)_4NClO_4$	−1.06	SCE	25±0.5	
$HClO_4$	—	0.1mol·$L^{-1}(C_4H_9)_4NClO_4$	−0.78	$Ag/AgNO_3$	25±0.1	
$HClO_4$	1.0	0.1mol·$L^{-1}(C_2H_5)_4NClO_4$	−0.70	SCE	25±0.5	
H_3PO_4	1.0	0.1mol·$L^{-1}(C_2H_5)_4NClO_4$	−1.75	SCE	25±0.5	
H_2SO_4	1.0	0.1mol·$L^{-1}(C_2H_5)_4NClO_4$	−1.20	SCE	25±0.5	
$Hg(ClO_4)_2\cdot 3H_2O$	0.15	0.1mol·$L^{-1}(C_2H_5)_4NClO_4$	+0.70,	SCE	25	工作电极：旋转铂电极

续表

被测定物质	c/mmol·L^{-1}	支持电解质	$E_{1/2}$/V	参比电极	温度/℃	其他特性
$Hg(ClO_4)_2\cdot 3H_2O$			+0.50			$2Hg^{2+}+2e \longrightarrow Hg_2^{2+}$
$Hg(ClO_4)_2\cdot 3H_2O$		0.1mol·$L^{-1}(C_4H_9)_4NClO_4$	>−0.36	Ag/$AgNO_3$	25±0.1	
$KClO_4$	1.0	0.1mol·$L^{-1}(C_2H_5)_4NClO_4$	−1.96	SCE	25	
$KClO_4$	0.5	0.1mol·$L^{-1}(C_4H_9)_4NClO_4$	−2.29	汞池	25±0.2	
$KClO_4$	—	0.1mol·$L^{-1}(C_4H_9)_4NClO_4$	−2.24	Ag/$AgNO_3$	25±0.1	
KI	1.0	0.1mol·$L^{-1}(C_4H_9)_4NI$	−1.34	汞池	25±0.5	
	1.0	0.1mol·$L^{-1}(C_4H_9)_4NI$	−1.94	SCE	25±0.5	
LiCl	0.5	0.1mol·$L^{-1}(C_2H_5)_4NClO_4$	+1.1, +1.7	SCE	25	工作电极：旋转铂电极 $6Cl^- \longrightarrow 2Cl_3^-+4e$ $2Cl_3^- \longrightarrow 3Cl_2+2e$
LiCl	1.0	0.1mol·$L^{-1}(C_4H_9)_4NI$	−1.42	汞池	25±0.2	
$LiClO_4$	1.0	0.1mol·$L^{-1}(C_2H_5)_4NClO_4$	−1.95	SCE	25±0.5	
$LiClO_4$	1.0	0.1mol·$L^{-1}(C_4H_9)_4NClO_4$	−2.33	汞池	25±0.2	
$LiClO_4$		0.1mol·$L^{-1}(C_4H_9)_4NClO_4$	−2.26	Ag/$AgNO_3$	25±0.1	
$Mg(ClO_4)_2$	1.0	0.1mol·$L^{-1}(C_2H_5)_4NClO_4$	−1.84	SCE	25	
MgI_2	1.0	0.1mol·$L^{-1}(C_4H_9)_4NI$	−1.16	汞池	25±0.2	
Mn(Ⅱ)	—	0.1mol·$L^{-1}(C_4H_9)_4NI$	−0.90	Rb	—	
$Mn(ClO_4)_2\cdot 6H_2O$	—	0.1mol·$L^{-1}(C_4H_9)_4NClO_4$	−1.14	Ag/$AgNO_3$	25±0.1	
$Mn(ClO_4)_2\cdot 6H_2O$	1.0	0.1mol·$L^{-1}NaClO_4$	−1.12	SCE	25	
Na(Ⅰ)	—	0.001mol·$L^{-1}(C_4H_9)_4NI$	−1.829	SCE	—	
$NaClO_4$	1.0	0.1mol·$L^{-1}(C_2H_5)_4NClO_4$	−1.85	SCE	25±0.5	
$NaClO_4$		0.1mol·$L^{-1}(C_4H_9)_4NClO_4$	−2.14	Ag/$AgNO_3$	25±0.1	
NaI	1.0	0.1mol·$L^{-1}(C_4H_9)_4NClO_4$	−1.85	SCE	25±0.5	
NaI	1.0	0.1mol·$L^{-1}(C_4H_9)_4NI$	−1.25	汞池	25±0.5	
NaI	0.5	0.1mol·$L^{-1}(C_2H_5)_4NClO_4$	+0.3, +0.6	SCE	25	工作电极：旋转铂电极 $6I^- \rightarrow 2I_3^- + 4e$, $2I_3^- \rightarrow 3I_2+2e$
$NbCl_5$	1.14	0.1mol·$L^{-1}(C_2H_5)_4NClO_4$	−0.26[1] −0.68[2]	SCE	25	
NH_4ClO_4	1.0	0.1mol·$L^{-1}(C_2H_5)_4NClO_4$	−1.83	SCE	25±0.5	
Ni(Ⅱ)	—	0.001mol·$L^{-1}(C_4H_9)_4NI$	+1.69	Rb	—	
Ni(Ⅱ)	0.5	0.1mol·L^{-1} $LiClO_4$+1～0.05 mmol·L^{-1} LiCl	−0.54	SCE	25±0.1	
	0.5	0.1mol·L^{-1} $LiClO_4$+1～0.05 mmol·L^{-1} LiBr	−0.48	SCE	25±0.1	
	0.5	0.1mol·L^{-1} LiClO+1～0.05 mmol·L^{-1}LiI	−0.48～ −0.42	SCE	25±0.1	
	0.5	0.1mol·$L^{-1}(C_2H_5)_4NClO_4$+20～0.01mmol·L^{-1} LiCl	−0.54	SCE	25±0.1	
	0.5	0.1mol·$L^{-1}(C_2H_5)_4NClO_4$+1～0.02mmol·$L^{-1}(C_2H_5)_4NBr$	−0.50	SCE	25±0.1	
Ni(Ⅱ)	0.5	0.1mol·$L^{-1}(C_2H_5)_4NClO_4$+1～0.02mmol·$L^{-1}(C_2H_5)_4NI$	−0.60～ −0.40	SCE	25±0.1	
	0.5	0.1mol·$L^{-1}(C_4H_9)_4NClO_4$+0.2～0.02mmol·L^{-1}LiCl	−0.6	SCE	25±0.1	
	0.5	0.1mol·$L^{-1}(C_4H_9)_4NClO_4$+1～0.02mmol·$L^{-1}(C_4H_9)_4NBr$	−0.47～ −0.46	SCE	25±0.1	
	0.5	0.1mol·$L^{-1}(C_4H_9)_4NClO_4$+1～0.02mmol·$L^{-1}(C_4H_9)_4NI$	−0.40～ −0.39	SCE	25±0.1	

续表

被测定物质	c/mmol·L^{-1}	支持电解质	$E_{1/2}$/V	参比电极	温度/℃	其他特性
$Ni(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$	1.0	0.1mol·$L^{-1}NaClO_4$	−0.33	SCE	25	
$PaCl_5$	0.94	0.1mol·$L^{-1}(C_2H_5)_4NClO_4$	−0.22	SCE	25	
$Pb(ClO_4)_2 \cdot 3H_2O$	饱和（<1.0）	0.1mol·$L^{-1}(C_4H_9)NClO_4$	−0.44	汞池	25±0.2	
$Pb(ClO_4)_2$	—	0.1mol·$L^{-1}(C_4H_9)_4NClO_4$	−0.33	Ag/$AgNO_3$	25±0.1	
Rb(Ⅰ)	—	0.001mol·$L^{-1}(C_3H_7)_4NI$	−1.954	SCE	—	
RbCl	饱和（<0.5）	0.1mol·$L^{-1}(C_4H_9)_4NI$	−1.36	汞池	25±0.2	
$RbClO_4$	1.0	0.1mol·$L^{-1}(C_2G_5)_4NClO_4$	−1.98	SCE	25	
RbI	1.0	0.1mol·$L^{-1}(C_4H_9)_4NI$	−1.95	SCE	25±0.5	
$SnCl_2$	0.1（水溶液）	0.1mol·$L^{-1}(C_2H_5)_4NClO_4$	+0.38，+0.54，−0.08，−0.72	SCE	25±0.2	
	0.1（水溶液）	0.1mol·$L^{-1}(C_2H_5)_4NCl$	−0.85	SCE	25±0.2	
$Sn(ClO_4)_2$	0.1	0.1mol·$L^{-1}(C_4H_9)_4NClO_4$	−0.23	Ag/$AgNO_3$	25±0.2	
$SnCl_4$	0.1（水溶液）	0.1mol·$L^{-1}(C_2H_5)_4NClO_4$	+0.47，+0.3，−1.06	SCE	25±0.2	
	0.1（水溶液）	0.1mol·$L^{-1}(C_2H_5)_4NCl$	−1.05	SCE	25±0.2	
SnI_4	0.1（水溶液）	0.1mol·$L^{-1}(C_2H_5)_4NClO_4$	+0.25，+0.11～−0.40	SCE	25±0.2	
	0.1（水溶液）	0.1mol·$L^{-1}(C_2H_5)_4NCl$	−1.05	SCE	25±0.2	
$Sr(ClO_4)_2$	—	0.1mol·$L^{-1}(C_4H_9)_4NClO_4$	−2.08	Ag/$AgNO_3$	25±0.1	
$Sr(ClO_4)_2$	1.0	0.1mol·$L^{-1}(C_2H_5)_4NClO_4$	−1.76	SCE	25±0.5	
$Se(ClO_4)_3$	4.5	0.1mol·$L^{-1}LiClO_4$	−1.825，−2.299	汞池		
$Th(ClO_4)_4$	0.2～1.5	0.1mol·$L^{-1}(C_2H_5)_4NClO_4$	−1.18～1.22	SCE	25.00	
$TaCl_5$	1.0	0.1mol·$L^{-1}(C_2H_5)_4NClO_4$	−1.16	SCE	25	
$TiCl_4$	0.9～1.81	0.1mol·$L^{-1}(C_2H_5)_4NClO_4$	+0.3，−1.75	SCE	25±0.02	
	0.9～1.81	0.1mol·$L^{-1}(C_2H_5)_4NCl$	−0.80，−1.39，−1.92	SCE	25±0.02	
（$TiCl_4$）	0.9～1.81	0.1mol·$L^{-1}(C_2H_5)_4NI$	−0.77，−1.20，−1.86	SCE	25±0.02	
	0.9～1.81	0.05mol·$L^{-1}(C_2H_5)_4NCNS$+0.05mol·$L^{-1}(C_2H_5)_4NClO_4$	−1.46	SCE	25±0.02	
TiI_4	1.0	0.1mol·$L^{-1}(C_2H_5)_4NClO_4$	+0.22，−0.34	SCE	25±0.02	
	1.0	0.1mol·$L^{-1}(C_2H_5)_4NCl$	−0.86，−1.41，−1.95	SCE	25±0.02	
	1.0	0.1mol·$L^{-1}(C_2H_5)_4NI$	−1.38	SCE	25±0.02	
$TlClO_4$	—	0.1mol·$L^{-1}(C_4H_9)_4NClO_4$	−0.55	Ag/$AgNO_3$	25±0.1	
	1.0	0.1mol·$L^{-1}NaClO_4$	−0.27	SCE	25	
Y(Ⅰ)	3.0	0.1mol·$L^{-1}LiClO_4$	−1.709	汞池	—	

续表

被测定物质	c/mmol·L^{-1}	支持电解质	$E_{1/2}$/V	参比电极	温度/℃	其他特性
Zn(Ⅱ)	—	0.001mol·$L^{-1}$$(C_4H_9)_4NI$	+1.36	Rb	—	
$Zn(ClO_4)_2$	1.0	0.1mol·$L^{-1}$$NaClO_4$	−0.66	SCE	25±0.2	
$Zn(ClO_4)_2·4H_2O$	1.0	0.1mol·$L^{-1}$$(C_4H_9)_4NClO_4$	−1.07	汞池	25±0.2	
$Zn(ClO_4)_2·6H_2O$	0.1	0.1mol·$L^{-1}$$NaClO_4$	−0.9	SCE	25	工作电极：旋转铂电极
$Zn(ClO_4)_2·6H_2O$	1.0	0.1mol·$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NClO_4$	−0.7	SCE	25±0.5	
$ZrCl_4$	0.1(水溶液)	0.1mol·$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NClO_4$	+0.38, −0.94, −1.71, −1.97	SCE	25±0.02	工作电极：旋转铂电极
$ZrCl_4$	0.1(水溶液)	0.1mol·$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NCl$	−2.28	SCE	25±0.2	
	0.1(水溶液)	0.05mol·$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NClO_4$+0.05mol·$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NI$	−1.20, −2.28	SCE	25±0.2	
I_2	0.555	0.1mol·$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NClO_4$	+0.30, +0.90	$Ag/AgNO_3$	25±0.2	
$(C_3H_7)_4NI$	0.597	0.1mol·$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NClO_4$	+0.33, +1.11	$Ag/AgNO_3$	25±0.2	
$(C_3H_7)_4NI$	0.578	0.1mol·$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NClO_4$	+0.20, +0.37, +1.00	$Ag/AgNO_3$	25±0.2	工作电极：旋转石墨电极
$(C_3H_7)_4NI+I_2$	0.607	0.1mol·$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NClO_4$	+0.28	$Ag/AgNO_3$	25±0.2	
二乙基-4-硝基苯-磷酸盐	0.37～2	0.1mol·$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NClO_4$	−1.07	SCE	25	
O,*O*-二乙基-*O*-(4-硝基苯基)硫代磷酸酯	0.37～2	0.1mol·$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NClO_4$	−1.16	SCE	25	
二乙基-4-硝基苄基磷酸盐	0.37～2	0.1mol·$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NClO_4$	−1.17	SCE	25	
二苯基-4-硝基苯磷酸盐	0.37～2	0.1mol·$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NClO_4$	−1.09	SCE	25	
二苯基-2,6-二甲基-4-硝基苯磷酸盐	0.37～2	0.1mol·$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NClO_4$	−1.14	SCE	25	
异(4-甲基苯)-4-硝基苯磷酸盐	0.37～2	0.1mol·$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NClO_4$	−1.09	SCE	25	
二(2-甲基苯)4-硝基苯磷酸盐	0.37～2	0.1mol·$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NClO_4$	−1.100	SCE	25	
二苯基-4-硝基苄基磷酸盐	0.37～2	0.1mol·$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NClO_4$	−0.865, −1.211	SCE	25	
2. 稀土元素						
Eu(Ⅱ)	1.0	0.1mol·$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NClO_4$	−1.67	SCE	25	
	0.405	0.1mol·$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NClO_4$	−1.62	SCE	25±0.01	
Eu(Ⅲ)	1.0	0.1mol·$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NClO_4$	+0.15	SCE	25	
	0.405	0.1mol·$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NClO_4$	+0.10	SCE	25±0.01	
Gd(Ⅲ)	1.0	0.1mol·$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NClO_4$	−1.5	SCE	25	
La	1.0	0.1mol·$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NClO_4$	−1.5	SCE	25	
Nd(Ⅲ)	—	0.1mol·$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NClO_4$	−1.57	SCE	25	
	0.405	0.1mol·$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NClO_4$	−1.45	SCE	25±0.01	
Pr(Ⅲ)	1.0	0.1mol·$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NClO_4$	−1.50	SCE	25	
Sm(Ⅲ)	—	0.1mol·$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NClO_4$	−1.69	SCE	25	
	0.405	0.1mol·$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NClO_4$	−1.55	SCE	25±0.01	
Sm(Ⅱ)	—	0.1mol·$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NClO_4$	−1.02	SCE	25	

续表

被测定物质	c/mmol·L^{-1}	支持电解质	$E_{1/2}$/V	参比电极	温度/℃	其他特性
Sm(Ⅲ)	0.405	0.1mol·$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NClO_4$	−1.04	SCE	25±0.01	
Yb(Ⅲ)	1.0	0.1mol·$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NClO_4$	−1.60	SCE	25	
	0.405	0.1mol·$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NClO_4$	−1.58	SCE	25±0.01	
Yb(Ⅱ)	—	0.1mol·$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NClO_4$	−0.58	SCE	25	
	1.0	0.1mol·$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NClO_4$	−0.57	SCE	25	
	0.405	0.1mol·$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NClO_4$	−0.60	SCE	25±0.01	

表 7-42 元素及化合物在乙腈-水中的极谱特性

被测定物质	c/mmol·L^{-1}	支持电解质	$E_{1/2}$/V	参比电极	温度/℃	$\varphi_{(乙腈)}$/%
Cd(Ⅱ)	0.5	0.2mol·L^{-1} $LiClO_4$	−0.570	SCE	25	10
			−0.588			20
			−0.613			30
			−0.633			40
			−0.650			50
			−0.651			60
			−0.658			70
			−0.658			80
$Co(ClO_4)_2$	1.0	0.1mol·$L^{-1}$$NaClO_4$	−0.978	SCE	30	20
			−1.070			40
			−1.092			60
$Co(C_5H_5)_2$	0.4	0.1mol·$L^{-1}$$NaClO_4$,pH4	−1.20	SCE	25	0
			−1.19			10
			−1.17			20
			−1.149			30
			−1.12			40
			−1.10			50
			−1.08			60
			−1.07			70
			−1.04			80
Cu(Ⅱ)	0.1	0.1mol·$L^{-1}$$NaClO_4$	0.335	SCE	20	30
			0.400			50
			0.440			75
			0.530			84
			0.595			90
			0.700			95
$Fe(C_5H_5)_2$	0.5	0.2mol·$L^{-1}$$LiClO_4$	+0.13	SCE	25	10
			+0.15			20
			+0.17			30
			+0.18			40
			+0.20			50
			+0.21			60
			+0.23			70
			+0.24			80
Tl(Ⅰ)	0.5	0.2mol·$L^{-1}$$LiClO_4$	−0.441	SCE	25	10
			−0.464			20
			−0.481			30
			−0.501			40
			−0.516			50
			−0.514			60
			−0.521			70
			−0.522			80

表 7-43 元素及化合物在丙腈中的极谱特性

被测定物质	c/mmol·L^{-1}	支持电解质	$E_{1/2}$/V	参比电极	温度/℃
$AgClO_4$	1.0	0.1mol·L^{-1}$(C_2H_5)_4NClO_4$	+0.45	SCE	25±0.2
$Ba(ClO_4)_2$	1.0	0.1mol·L^{-1}$(C_2H_5)_4NClO_4$	−1.63	SCE	25±0.2
$Ca(ClO_4)_2$	1.0	0.1mol·L^{-1}$(C_2H_5)_4NClO_4$	−1.83	SCE	25±0.2
$Cd(ClO_4)_2$	1.0	0.1mol·L^{-1}$(C_2H_5)_4NClO_4$	−0.25	SCE	25±0.2
$Co(ClO_4)_2$	1.0	0.1mol·L^{-1}$(C_2H_5)_4NClO_4$	−0.64	SCE	25±0.2
$Cr(ClO_4)_3$	1.0	0.1mol·L^{-1}$(C_2H_5)_4NClO_4$	−1.07	SCE	25±0.2
$Cu(ClO_4)_2$	1.0	0.1mol·L^{-1}$(C_2H_5)_4NClO_4$	−0.31	SCE	25±0.2
$Fe(ClO_4)_3$	1.0	0.1mol·L^{-1}$(C_2H_5)_4NClO_4$	−0.94	SCE	25±0.2
$LiClO_4$	1.0	0.1mol·L^{-1}$(C_2H_5)_4NClO_4$	−1.93	SCE	25±0.2
$Mg(ClO_4)_2$	1.0	0.1mol·L^{-1}$(C_2H_5)_4NClO_4$	−1.72	SCE	25±0.2
$Mn(ClO_4)_2$	1.0	0.1mol·L^{-1}$(C_2H_5)_4NClO_4$	−1.10	SCE	25±0.2
$NaClO_4$	1.0	0.1mol·L^{-1}$(C_2H_5)_4NClO_4$	−1.82	SCE	25±0.2
$Ni(ClO_4)_2$	1.0	0.1mol·L^{-1}$(C_2H_5)_4NClO_4$	−0.36	SCE	25±0.2
$Sr(ClO_4)_2$	1.0	0.1mol·L^{-1}$(C_2H_5)_4NClO_4$	−1.78	SCE	25±0.2
Rb(Ⅰ)	1.0	0.001mol·L^{-1}$(C_4H_9)_4NI$	−1.876	SCE	--
$Zn(ClO_4)_2$	1.0	0.1mol·L^{-1}$(C_2H_5)_4NClO_4$	−0.59	SCE	25±0.2

表 7-44 元素及化合物在丙烯腈中的极谱特性

被测定物质	c/mmol·L^{-1}	支持电解质	$E_{1/2}$/V	参比电极	温度/℃
Ag(Ⅰ)	1.0	0.001mol·L^{-1}$(C_4H_9)_4NI$	+2.40	Rb	—
$AgClO_4$	1.0	0.1mol·L^{-1}$(C_2H_5)_4NClO_4$	+0.49	SCE	25±0.2
Cd(Ⅱ)	1.0	0.001mol·L^{-1}$(C_4H_9)_4NI$	+1.72	Rb	—
$Cd(ClO_4)_2$	1.0	0.1mol·L^{-1}$(C_2H_5)_4NClO_4$	−0.19	SCE	25±0.2
Co(Ⅱ)	1.0	0.001mol·L^{-1}$(C_4H_9)_4NI$	+1.43	Rb	—
$Co(ClO_4)_2$	1.0	0.1mol·L^{-1}$(C_2H_5)_4NClO_4$	−0.48	SCE	25±0.2
Cr(Ⅱ)	1.0	0.001mol·L^{-1}$(C_4H_9)_4NI$	+0.86	Rb	—
$Cr(ClO_4)_2$	1.0	0.1mol·L^{-1}$(C_2H_5)_4NClO_4$	−1.05	SCE	25±0.2
Cu(Ⅰ)	1.0	0.001mol·L^{-1}$(C_4H_9)_4NI$	+1.64	Rb	—
$Cu(ClO_4)_2$	1.0	0.1mol·L^{-1}$(C_2H_5)_4NClO_4$	−0.27	SCE	25±0.2
Mn(Ⅱ)	1.0	0.001mol·L^{-1}$(C_4H_9)_4NI$	+0.80	Rb	—
$Mn(ClO_4)_2$	1.0	0.1mol·L^{-1}$(C_2H_5)_4NClO_4$	−1.05	SCE	25±0.2
Ni(Ⅱ)	1.0	0.001mol·L^{-1}$(C_4H_9)_4NI$	+1.58	Rb	—
$Ni(ClO_4)_2$	1.0	0.1mol·L^{-1}$(C_2H_5)_4NClO_4$	−0.33	SCE	25±0.2
Zn(Ⅱ)	1.0	0.001mol·L^{-1}$(C_4H_9)_4NI$	+1.35	Rb	—
$Zn(ClO_4)_2$	1.0	0.1mol·L^{-1}$(C_2H_5)_4NClO_4$	−0.56	SCE	25±0.2

表 7-45 无机物在异丁腈中的极谱特性

被测定物质	c/mmol·L^{-1}	支持电解质	$E_{1/2}$/V	参比电极	温度/℃
$(C_2H_5)_4NBr$	0.2～2.1	0.05mol·L^{-1}$(C_2H_5)_4NClO_4$	−0.33,+0.30	SCE	—
$(CH_3)_4NCl$	0.2～2.1	0.05mol·L^{-1}$(C_2H_5)_4NClO_4$	−0.31,+0.20	SCE	—
CsI	0.2～2.1	0.05mol·L^{-1}$(C_4H_9)_4NI$	−1.80	SCE	—
KI	0.2～2.1	0.05mol·L^{-1}$(C_4H_9)_4NI$	−1.77	SCE	—
$LiClO_4$	0.2～2.1	0.05mol·L^{-1}$(C_2H_5)_4NClO_4$	−1.90	SCE	—
$NaClO_4$	0.2～2.1	0.05mol·L^{-1}$(C_4H_9)_4NI$	−1.77,−1.70	SCE	—
NaI	0.2～2.1	0.05mol·L^{-1}$NaClO_4$	−0.42,+0.17	SCE	—
NaSCN	0.2～2.1	0.05mol·L^{-1}$(C_2H_5)_4NaClO_4$	−0.01～−0.02,+0.30	SCE	—
RbI	0.2～2.1	0.05mol·L^{-1}$(C_4H_9)_4NI$	−1.79	SCE	—

表 7-46 元素及化合物在苯基腈中的极谱特性

被测定物质	c/mmol·L^{-1}	支持电解质	$E_{1/2}$/V	参比电极	温度/℃
Ag(I)	~1.0	0.001mol·$L^{-1}$$(C_4H_9)_4NI$	+2.42	Rb	—
$Al(ClO_4)_3$	1.0	0.1mol·L^{-1} $LiClO_4$	−1.47, −1.41①	SCE	25±0.2
$Ba(ClO_4)_2$	1.0	0.1mol·L^{-1} $LiClO_4$	−1.58, −1.69①	SCE	25±0.2
$Ca(ClO_4)_2$	1.0	0.1mol·$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NClO_4$	−1.73	SCE	25±0.2
Cd(Ⅱ)	~1.0	0.001mol·$L^{-1}$$(C_4H_9)_4NI$	+1.71	Rb	—
$Cd(ClO_4)_2$	1.0	0.1mol·L^{-1} $LiClO_4$	−0.17 −0.24	SCE	25±0.2
Co(Ⅱ)	~1.0	0.001mol·$L^{-1}$$(C_4H_9)_4NI$	+1.39	Rb	—
$Co(ClO_4)_2$	1.0	0.1mol·L^{-1} $LiClO_4$	−0.49 −0.61	SCE	25±0.2
Cr(Ⅲ)	~1.0	0.001mol·$L^{-1}$$(C_4H_9)_4NI$	+0.90	Rb	—
$Cr(ClO_4)_3$	1.0	0.1mol·L^{-1} $LiClO_4$	−0.40, −0.97, −1.04	SCE	25±0.2
Cu(Ⅰ)	~1.0	0.001mol·$L^{-1}$$(C_4H_9)_4NI$	+0.68	Rb	—
$Cu(ClO_4)_2$	1.0	0.1mol·$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NClO_4$	+0.85① −0.20	SCE Rb	25±0.2 —
$Fe(ClO_4)_2$	1.0	0.1mol·L^{-1} $LiClO_4$	−0.91	SCE	25±0.2
$Fe(ClO_4)_3$	1.0	0.1mol·$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NClO_4$	+0.7,① −0.79	SCE	25±0.2
$Mg(ClO_4)_2$	1.0	0.1mol·$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NClO_4$	−1.62	SCE	25±0.2
Mn(Ⅱ)	~1.0	0.001mol·$L^{-1}$$(C_4H_9)_4NI$	+0.90	Rb	—
$Mn(ClO_4)_2$	1.0	0.1mol·$L^{-1}$$LiClO_4$	−0.98, −1.11	SCE	25±0.2
Na(Ⅰ)	~1.0	0.001mol·$L^{-1}$$(C_4H_9)_4NI$	−1.640	SCE	
$Na(ClO_4)$	1.0	0.1mol·$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NClO_4$	−1.73	SCE	25±0.2
Ni(Ⅱ)	~1.0	0.001mol·$L^{-1}$$(C_4H_9)_4NI$	+1.59	Rb	—
$Ni(ClO_4)_2$	1.0	0.1mol·L^{-1} $LiClO_4$	−0.29, −0.37	SCE	25±0.2
Rb(Ⅰ)	~1.0	0.001mol·$L^{-1}$$(C_4H_9)_4NI$	−1.778	SCE	—
$Sr(ClO_4)_2$	1.0	0.1mol·$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NClO_4$	−1.72	SCE	25±0.2
Zn(Ⅱ)	~1.0	0.001mol·$L^{-1}$$(C_4H_9)_4NI$	+1.35	Rb	—
$Zn(ClO_4)_2$	1.0	0.1mol·L^{-1} $LiClO_4$	−0.53 −0.61	SCE	25±0.2
稀土元素					
Eu(Ⅱ)	—	0.1mol·$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NClO_4$	−1.68	SCE	—
Eu(Ⅲ)	—	0.1mol·$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NClO_4$	+0.18	SCE	
Nd(Ⅲ)	—	0.1mol·$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NClO_4$	−1.50	SCE	—
Pr(Ⅲ)	—	0.1mol·$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NClO_4$	−1.54	SCE	—
Sm(Ⅱ)	—	0.1mol·$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NClO_4$	−1.58	SCE	—
Sm(Ⅲ)	—	0.1mol·$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NClO_4$	−1.00	SCE	—
Yb(Ⅱ)	—	0.1mol·$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NClO_4$	−1.64	SCE	—
Yb(Ⅲ)	—	0.1mol·$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NClO_4$	−0.63	SCE	—

① 计时电位法测定。

表 7-47 元素及化合物在苯基乙腈中的极谱特性

被测定物质	c/mmol·L^{-1}	支持电解质	$E_{1/2}$/V	参比电极	温度/℃
$AgClO_4$	1.0	0.1mol·$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NClO_4$	+0.52	SCE	25±0.2
$Ba(ClO_4)_2$	1.0	0.1mol·$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NClO_4$	−1.58	SCE	25±0.2
$Ca(ClO_4)_2$	1.0	0.1mol·$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NClO_4$	−1.79	SCE	25±0.2

续表

被测定物质	c/mmol・L^{-1}	支持电解质	$E_{1/2}$/V	参比电极	温度/℃
$Cd(ClO_4)_2$	1.0	0.1mol・$L^{-1}(C_2H_5)_4NClO_4$	−0.18	SCE	25±0.2
$Co(ClO_4)_2$	1.0	0.1mol・$L^{-1}(C_2H_5)_4NClO_4$	−0.52	SCE	25±0.2
$Cr(ClO_4)_3$	1.0	0.1mol・$L^{-1}(C_2H_5)_4NClO_4$	−0.98	SCE	25±0.2
$Cu(ClO_4)_2$	1.0	0.1mol・$L^{-1}(C_2H_5)_4NClO_4$	−0.23	SCE	25±0.2
$LiClO_4$	1.0	0.1mol・$L^{-1}(C_2H_5)_4NClO_4$	−1.83	SCE	25±0.2
$Mg(ClO_4)_2$	1.0	0.1mol・$L^{-1}(C_2H_5)_4NClO_4$	−1.63	SCE	25±0.2
$Mn(ClO_4)_2$	1.0	0.1mol・$L^{-1}(C_2H_5)_4NClO_4$	−1.02	SCE	25±0.2
$NaClO_4$	1.0	0.1mol・$L^{-1}(C_2H_5)_4NClO_4$	−1.73	SCE	25±0.2
Rb(Ⅰ)	1.0	0.001mol・$L^{-1}(C_4H_9)_4NI$	−1.75	SCE	25±0.2
$Sr(ClO_4)_2$	1.0	0.1mol・$L^{-1}(C_2H_5)_4NClO_4$	−1.73	SCE	25±0.2
$Zn(ClO_4)_2$	1.0	0.1mol・$L^{-1}(C_2H_5)_4NClO_4$	−0.53	SCE	25±0.2

三、元素及无机物在胺类溶剂中的极谱特性

表 7-48 元素及化合物在甲酰胺中的极谱特性

被测定物质	c/mmol・L^{-1}	支持电解质	$E_{1/2}$/V	参比电极	温度/℃
Bi(Ⅲ)	0.5	0.2mol・L^{-1} LiCl	+0.152	Ag/AgCl	25
Cd(Ⅱ)	0.5	0.2mol・L^{-1} LiCl	+0.672	Ag/AgCl	25
$3CdSO_4\cdot 8H_2O$	2.0	0.2mol・L^{-1} $NaClO_4$	−0.69	SCE	25±0.5
$Co(ClO_4)_2$	1.0	0.1mol・L^{-1} $NaClO_4$	−1.110	SCE	30
$Co(ClO_4)_2\cdot 6H_2O$	2.0	0.2mol・L^{-1} $NaClO_4$	−1.20	SCE	25±0.5
Cr(Ⅲ)	0.5	0.2mol・L^{-1} LiCl	+0.830	Ag/AgCl	25
$Cr(ClO_4)_3\cdot 6H_2O$	2.0	0.2mol・L^{-1} $NaClO_4$	−1.56	SCE	25±0.5
$Cu(ClO_4)_2\cdot 6H_2O$	2.0	0.2mol・L^{-1} $NaClO_4$	−0.12	SCE	25±0.5
$Fe(ClO_4)_3\cdot 6H_2O$	2.0	0.2mol・L^{-1} $NaClO_4$	−1.40	SCE	25±0.5
$Mn(ClO_4)_2\cdot 6H_2O$	2.0	0.2mol・L^{-1} $NaClO_4$	−1.57	SCE	25±0.5
$Ni(ClO_4)_2\cdot 6H_2O$	2.0	0.2mol・L^{-1} $NaClO_4$	−0.98	SCE	25±0.5
$Zn(ClO_4)_2\cdot 6H_2O$	2.0	0.2mol・L^{-1} $NaClO_4$	−1.07	SCE	25±0.5
Zn(Ⅱ)	0.5	0.2mol・L^{-1} LiCl	+1.044	Ag/AgCl	25

表 7-49 元素及化合物在甲酰胺-水中的极谱特性

被测定物质	c/mmol・L^{-1}	支持电解质	$E_{1/2}$/V	参比电极	温度/℃	$\varphi_{(甲酰胺)}$/%
$Co(ClO_4)_2$	1.0	0.1mol・$L^{-1}NaClO_4$	−1.134	SCE	30	20
			−1.143			40
			−1.145			60
			−1.138			80
Co(Ⅱ)	0.5	1mol・L^{-1} $NaClO_4$	−1.296	SCE	25	7.5
			−1.280			15.0
			−1.270			30.0
			−1.245			45.0
			−1.227			60.0
Mn(Ⅱ)	0.5	1mol・L^{-1} $NaClO_4$	−1.484	SCE	25	7.5
			−1.492			15.0
			−1.508			30.0
			−1.519			45.0
			−1.544			60.0
Ni(Ⅱ)	0.5	1mol・L^{-1} $NaClO_4$	−1.037	SCE	25	7.5
			−1.022			15.0

续表

被测定物质	c/mmol · L⁻¹	支持电解质	$E_{1/2}$/V	参比电极	温度/℃	φ(甲酰胺)/%
Ni(Ⅱ)	0.5	1mol · $L^{-1}NaClO_4$	−0.980	SCE	25	30.0
			−0.975			45.0
			−0.964			60.0
Zn(Ⅱ)	0.5	1mol · L^{-1} $NaClO_4$	−1.016	SCE	25	7.4
			−1.021			15.0
			−1.024			30.0
			−1.047			45.0
			−1.077			60.0

表 7-50 元素及化合物在乙酰二胺中的极谱特性

被测定物质	c/mmol · L⁻¹	支持电解质	$E_{1/2}$/V	参比电极	温度/℃
$CdCl_2$	0.5～8.0	$(C_2H_5)_4NNO_3$	−0.46	NCE	
	0.5～8.0	$NaNO_3$	−0.64	NCE	
	0.5～8.0	LiCl	−0.74	NCE	
$Cd(NO_3)_2$	0.5～8.0	$(C_2H_5)_4NNO_3$	−0.60	NCE	
	0.5～8.0	$NaNO_3$	−0.50	NCE	
	0.5～8.0	LiCl	−0.60	NCE	
$Cd(ClO_4)_2$	0.5～8.0	$(C_2H_5)_4NNO_3$	−0.54	NCE	
	0.5～8.0	$NaNO_3$	−0.70	NCE	
	0.5～8.0	LiCl	−0.80	NCE	
CsCl	0.5～8.0	$(C_2H_5)_4NNO_3$	−1.82	NCE	
$CsNO_3$	0.5～8.0	$(C_2H_5)_4NNO_3$	−2.15	NCE	
LiCl	0.5～8.0	$(C_2H_5)_4NNO_3$	−2.41	NCE	
$KClO_4$	0.5～8.0	$(C_2H_5)_4NNO_3$	−2.00	NCE	
$NaClO_4$	0.5～8.0	$(C_2H_5)_4NNO_3$	−1.97	NCE	
$NaNO_3$	0.5～8.0	$(C_2H_5)_4NNO_3$	−2.15	NCE	
NH_4Cl	0.5～8.0	$(C_2H_5)_4NNO_3$	−2.05	NCE	
O_2	0.5～8.0	$(C_2H_5)_4NNO_3$	≈−0.20, −1.58	NCE	
RbCl	0.5～8.0	$(C_2H_5)_4NNO_3$	−2.11	NCE	
$RbNO_3$	0.5～8.0	$(C_2H_5)_4NNO_3$	−1.86	NCE	

表 7-51 无机物在 N-甲基乙酰胺中的极谱特性

被测定物质	c/mmol · L⁻¹	支持电解质	$E_{1/2}$/V	参比电极	温度/℃
CdI_2	0.689～1.72	0.12mol · $L^{-1}(C_2H_5)_4NBr$	−0.438	汞池	35±0.2
$Cu(ClO_4)_2$	2.0	0.1mol · $L^{-1}(C_2H_5)_4NClO_4$	+0.069	SCE	30±0.1
O_2	—	0.1mol · $L^{-1}(C_2H_5)_4NClO_4$	∓0.52, −1.6	SCE	30±0.1
O_2	0.689～1.72	0.12mol · $L^{-1}(C_2H_5)_4NBr$	−0.226	汞池	35±0.2
PbI_2	0.689～1.72	0.12mol · $L^{-1}(C_2H_5)_4NBr$	−0.162	汞池	35±0.2
$TlNO_3$	0.4	0.1mol · $L^{-1}(C_2H_5)_4NClO_4$	−0.421	SCE	30±0.1

表 7-52 元素及化合物在二甲基甲酰胺中的极谱特性

被测定物质	c/mmol · L⁻¹	支持电解质	$E_{1/2}$/V	参比电极	温度/℃
$Ba(ClO_4)_2$	1.0	0.1mol · $L^{-1}(C_2H_5)_4NClO_4$	−2.04	SCE	25
	2.0	0.1mol · $L^{-1}(C_4H_9)_4NI$	−1.49	SCE	25±0.2
$CaCl_2$	2.0	0.1mol · $L^{-1}(C_4H_9)_4NI$	−1.78	SCE	25±0.2
$Ca(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$	2.0	0.1mol · $L^{-1}(C_4H_9)_4NI$	−1.84	SCE	25±0.2
$Cd(ClO_4)_2$	1.0	0.1mol · $L^{-1}(C_2H_5)_4NClO_4$	−0.58	SCE	25

续表

被测定物质	c/mmol・L^{-1}	支 持 电 解 质	$E_{1/2}$/V	参 比 电 极	温度/℃
$Co(ClO_4)_2$	1.0	0.1mol・$L^{-1}(C_2H_5)_4NClO_4$	−1.25	SCE	25
$Co(ClO_4)_2$	1.0	0.1mol・L^{-1} $NaClO_4$	−1.066	SCE	30
$Co(ClO_4)_2$・$6H_2O$	2.0	0.1mol・$L^{-1}(C_4H_9)_4NI$	−1.32	SCE	25±0.2
Cr(Ⅲ)	0.5	0.2mol・L^{-1} LiCl	+0.290	Ag/AgCl	—
CsCl	2.0	0.1mol・$L^{-1}(C_4H_9)_4NI$	−1.53	SCE	25±0.2
$Cu(ClO_4)_2$・$6H_2O$	2.0	0.2mol・L^{-1} $NaClO_4$	−0.15	SCE	25±0.2
$Fe(ClO_4)_3$	1.0	0.1mol・$L^{-1}(C_2H_5)_4NClO_4$	>+0.3 −1.06	—	—
$KClO_4$	1.0	0.1mol・$L^{-1}(C_2H_5)_4NClO_4$	−1.84	—	25
KI	2.0	0.1mol・$L^{-1}(C_4H_9)_4NClO_4$	−1.55	SCE	25±0.2
LiCl	2.0	0.1mol・$L^{-1}(C_4H_9)_4NI$	−1.81	SCE	25±0.2
$LiClO_4$	1.0	0.1mol・$L^{-1}(C_2H_5)_4NClO_4$	−1.88	—	25
$Mn(ClO_4)_2$	1.0	0.1mol・$L^{-1}(C_2H_5)_4NClO_4$	−1.56	SCE	25
$NaClO_4$	1.0	0.1mol・$L^{-1}(C_2H_5)_4NClO_4$	−2.07	SCE	25
NaI	4.0	0.1mol・$L^{-1}(C_4H_9)_4NI$	−1.53	SCE	25±0.2
$NbCl_5$	6.58	0.1mol・$L^{-1}(C_2H_5)_4NClO_4$	−0.1, −0.6, −1.1	①	24.9±0.1
$Ni(ClO_4)_2$	1.0	0.1mol・$L^{-1}(C_2H_5)_4NClO_4$	−0.92	SCE	25
$Ni(ClO_4)_2$・$6H_2O$	7.0	0.1mol・$L^{-1}(C_4H_9)_4NI$	−1.06	SCE	25±0.2
O_2	饱和	0.1mol・$L^{-1}(C_4H_9)_4NClO_4$	−0.80, −2.8	SCE	
$RbClO_4$	1.0	0.1mol・$L^{-1}(C_2H_5)_4NClO_4$	−2.07	SCE	25
RbI	2.0	0.1mol・$L^{-1}(C_4H_9)_4NI$	−1.52	SCE	25±0.2
$Sr(ClO_4)_2$	2.0	0.1mol・$L^{-1}(C_4H_9)_4NI$	−1.68	SCE	25±0.2
$Sr(ClO_4)_2$	1.0	0.1mol・$L^{-1}(C_2H_5)_4NClO_4$	−1.88		25
$TlClO_4$	1.0	0.1mol・$L^{-1}(C_2H_5)_4NClO_4$	−0.98	SCE	25
$(VO)_2(SO_4)_3$	1.006～4.023	0.1mol・$L^{-1}(C_2H_5)_4NClO_4$	−0.439～ −0.325 −1.310～ −1.309	Cd-汞齐/ $CdCl_2$	—
$Zn(ClO_4)_2$	1.0	0.1mol・$L^{-1}(C_2H_5)_4NClO_4$	−0.98	SCE	25
$Zn(ClO_4)_2$・$6H_2O$	2.0	0.1mol・$L^{-1}(C_4H_9)_4NI$	−1.12	SCE	25±0.1
$(C_2H_5)_4NCl$	0.1～5.0	0.1mol・$L^{-1}(C_2H_5)_4NClO_4$+ 0.005%聚氯乙烯	+0.122～ +0.175, −0.136～ −0.233	SCE	25±0.1
$(C_2H_5)_4NHgCl$	0.1～2.5	0.1mol・$L^{-1}(C_2H_5)_4NClO_4$+ 0.005%聚氯乙烯	+0.110～ +0.173, −0.153～ −0.242	SCE	25±0.1
$HgCl_2$	0.1～1.0	0.1mol・$L^{-1}(C_2H_5)_4NClO_4$	+0.142～ +0.225, −0.073～ −0.146	SCE	25
$HgCl_2$	0.1～2.5	0.1mol・$L^{-1}(C_2H_5)_4NClO_4$+ 0.005%聚氯乙烯	+0.112～ +0.151, −0.164～ −0.234	SCE	25±0.1
Br_2	0.1～2.52	0.1mol・$L^{-1}(C_2H_5)_4NClO_4$	+0.147～ +0.222, −1.332～ −1.337	SCE	25
$(C_2H_5)_4NBr$	0.1～5.0	0.1mol・$L^{-1}(C_2H_5)_4NClO_4$	+0.199～ +0.264 −0.161～ −0.258 −0.092～ −0.184	SCE	25

续表

被测定物质	c/mmol・L^{-1}	支持电解质	$E_{1/2}$/V	参比电极	温度/℃
$(C_2H_5)_4NHgBr$	0.1～2.5	0.1mol・$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NClO_4$	+0.191～ +0.247, −0.122～ −0.196	SCE	25
HBr	0.26～5.25	0.1mol・$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NClO_4$	+0.156～ +0.233 −0.155～ −0.217, −1.310～ −1.390		
HBr_3	0.1～2.55	0.1mol・$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NClO_4$	+0.202～ +0.217, −0.145～ −0.244, −1.374～ −1.346	SCE	25
$HHgBr_3$	0.25～2.5	0.1mol・$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NClO_4$	+0.166～ +0.204, −0.176～ −0.204, −1.365	SCE	25
$(C_2H_5)_4NHgI_3$	0.1～2.5	0.1mol・$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NClO_4$	+0.107～ +0.169, −0.226～ −0.282	SCE	25±0.1
$(C_2H_5)_4NI$		0.1mol・$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NClO_4$	+0.130～ +0.175, −0.183～ −0.278	SCE	25±0.1
HgI_2	0.1～2.5	0.1mol・$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NClO_4$	+0.121～ +0.144, −0.210～ −0.279	SCE	25±0.1
二乙基-4-硝基苯磷酸盐	0.37～2.0	0.1mol・$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NClO_4$	−0.971	SCE	25
O,*O*-二乙基-*O*-(4-硝基苯基)硫磷酸酯	0.37～2.0	0.1mol・$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NClO_4$	−1.116	SCE	25
二乙基-4-硝基苄磷酸盐	0.37～2.0	0.1mol・$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NClO_4$	−1.140	SCE	25
二苯基-4-硝基苯磷酸盐	0.37～2.0	0.1mol・$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NClO_4$	−1.064	SCE	25
稀土元素					
Ce(Ⅲ)	0.1～1.0	0.1mol・$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NClO_4$	−2.07	SCE	21±0.1
Dy(Ⅲ)	0.1～1.0	0.1mol・$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NClO_4$	−2.18	SCE	21±0.1
Er(Ⅲ)	0.1～1.0	0.1mol・$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NClO_4$	−2.21	SCE	21±0.1
Eu(Ⅱ)	0.1～1.0	0.1mol・$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NClO_4$	−2.05	SCE	21±0.1
Eu(Ⅲ)	0.1～1.0	0.1mol・$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NClO_4$	−0.70	SCE	21±0.1
Gd(Ⅲ)	0.1～1.0	0.1mol・$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NClO_4$	−2.16	SCE	21±0.1
Ho(Ⅲ)	0.1～1.0	0.1mol・$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NClO_4$	−2.20	SCE	21±0.1
La(Ⅲ)	0.1～1.0	0.1mol・$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NClO_4$	−2.07	SCE	21±0.1
Nd(Ⅲ)	0.1～1.0	0.1mol・$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NClO_4$	−2.07	SCE	21±0.1
Pr(Ⅲ)	0.1～1.0	0.1mol・$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NClO_4$	−2.07	SCE	21±0.1
Sm(Ⅱ)	0.1～1.0	0.1mol・$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NClO_4$	−2.04	SCE	21±0.1
Sm(Ⅲ)	0.1～1.0	0.1mol・$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NClO_4$	−1.87	SCE	21±0.1
Tb(Ⅲ)	0.1～1.0	0.1mol・$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NClO_4$	−2.16	SCE	21±0.1
Yb(Ⅱ)	0.1～1.0	0.1mol・$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NClO_4$	−2.14	SCE	21±0.1
Yb(Ⅲ)	0.1～1.0	0.1mol・$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NClO_4$	−1.39	SCE	21±0.1

① 参考电极：饱和 $CdCl_2$(在二甲基甲酰胺中)/Cd-汞齐电极。

表 7-53 无机物在二甲基甲酰胺-水中的极谱特性

被测定物质	c/mmol·L^{-1}	支持电解质	$E_{1/2}$/V	参比电极	温度/℃	φ(二甲基甲酰胺)/%
$Co(ClO_4)_2$	1.0	0.1mol·L^{-1} $NaClO_4$	−1.163	SCE	30	20
			−1.163			40
			−1.162			60
			−1.150			80
$Co(C_5H_5)_2$	0.4	0.1mol·L^{-1} $NaClO_4$, pH=4	−1.20	SCE	25	0
			−1.16			10
			−1.15			20
			−1.13			30
			−1.11			40
			−1.08			50
			−1.05			60
			−1.03			70
			−0.99			80
$Fe(C_5H_5)_2$	0.5	0.2mol·L^{-1} $LiClO_4$	+0.15①	SCE	25	10
			+0.17			20
			+0.18			30
			+0.19			40
			+0.20			50

① 此值表示氧化波的半波电位。

表 7-54 元素及化合物在二甲基乙酰胺中的极谱特性

被测定物质	c/mmol·L^{-1}	支持电解质	$E_{1/2}$/V	参比电极	温度/℃
$CsClO_4$		0.1mol·$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NClO_4$	−2.03	SCE	25±0.1
$KClO_4$		0.1mol·$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NClO_4$	−2.08	SCE	25±0.1
$LiClO_4$		0.1mol·$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NClO_4$(含有3%的水)	−2.38	SCE	25±0.1
$NaClO_4$		0.1mol·$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NClO_4$	−2.06	SCE	25±0.1
NH_4ClO_4		0.1mol·$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NClO_4$	−2.08	SCE	25±0.1
$RbClO_4$		0.1mol·$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NClO_4$	−2.04	SCE	25±0.1
$ThCl_4$	0.1~2.0	0.1mol·$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NClO_4$	−1.90, −2.26	SCE	25
$Th(ClO_4)_4 \cdot 6H_2O$	0.1~1.0	0.1mol·$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NClO_4$	−2.07, −2.25	SCE	25
$Th(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$	0.15~0.5	0.1mol·$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NClO_4$	−1.32, −1.87	SCE	25
UCl_4	0.1~1.5	0.1mol·$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NClO_4$	−0.65, −1.17, −2.05	—	25±0.1
$UO_2(ClO_4)_2 \cdot 2H_2O$	0.47	0.1mol·$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NClO_4$	−0.88, −1.44	—	25±0.1
$UO_2(ClO_4)_2$	0.04~0.6	0.1mol·$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NClO_4$	−0.55, −1.04	—	25±0.1
$UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	0.15~1.5	0.1mol·$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NClO_4$	−0.55 −0.97	—	25±0.1
稀土元素					
Ce(Ⅲ)	0.1~2.0	0.1mol·$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NClO_4$	−2.10	SCE	25±0.1
Dy(Ⅲ)	0.1~2.0	0.1mol·$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NClO_4$	−2.24	SCE	25±0.1
Er(Ⅲ)	0.1~2.0	0.1mol·$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NClO_4$	−2.27	SCE	25±0.1
Eu(Ⅰ)	0.1~2.0	0.1mol·$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NClO_4$(含有1.5%水)	−2.10	SCE	25±0.1
Eu(Ⅲ)	0.1~2.0	0.1mol·$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NClO_4$	−0.60	SCE	25±0.1

续表

被测定物质	c/mmol·L^{-1}	支持电解质	$E_{1/2}$/V	参比电极	温度/℃
Gd(Ⅲ)	0.1～2.0	0.1mol·$L^{-1}(C_2H_5)_4NClO_4$	−2.18	SCE	25±0.1
Ho(Ⅲ)	0.1～2.0	0.1mol·$L^{-1}(C_2H_5)_4NClO_4$	−2.0	SCE	25±0.1
La(Ⅲ)	0.1～2.0	0.1mol·$L^{-1}(C_2H_5)_4NClO_4$	−2.11	SCE	25±0.1
Nd(Ⅲ)	0.1～2.0	0.1mol·$L^{-1}(C_2H_5)_4NClO_4$	−2.07	SCE	25±0.1
Pr(Ⅲ)	0.1～2.0	0.1mol·$L^{-1}(C_2H_5)_4NClO_4$	−2.06	SCE	25±0.1
Sm(Ⅱ)	0.1～2.0	0.1mol·$L^{-1}(C_2H_5)_4NClO_4$	−2.08	SCE	25±0.1
Sm(Ⅲ)	0.1～2.0	0.1mol·$L^{-1}(C_2H_5)_4NClO_4$(含有1.3%水)	−1.71	SCE	25±0.1
Yb(Ⅱ)	0.1～2.0	0.1mol·$L^{-1}(C_2H_5)_4NClO_4$	−2.23	SCE	25±0.1
Yb(Ⅲ)	0.1～2.0	0.1mol·$L^{-1}(C_2H_5)_4NClO_4$	−1.27	SCE	25±0.1

四、元素及无机物在酸与酯类溶剂中的极谱特性

表 7-55 元素在甲酸中的极谱特性

被测定元素	c/mmol·L^{-1}	支持电解质	$E_{1/2}$/V	参比电极	温度/℃
Bi^{3+}	1.0	0.5mol·L^{-1}甲酸钠	+0.14	SCFAE①	25.00±0.01
Cd^{2+}	1.0	0.5mol·L^{-1}甲酸钠	−0.34	SCFAE	25.00±0.01
In^{3+}	1.0	0.5mol·L^{-1}甲酸钠	−0.49	SCFAE	25.00±0.01
Ni^{2+}	1.0	0.5mol·L^{-1}甲酸钠	−0.61	SCFAE	25.00±0.01
Pb^{2+}	1.0	0.5mol·L^{-1}甲酸钠	−0.22	SCFAE	25.00±0.01
Sb^{3+}	1.0	0.5mol·L^{-1}甲酸钠	+0.00	SCFAE	25.00±0.01
Sn^{2+}	1.0	0.5mol·L^{-1}甲酸钠	−0.28	SCFAE	25.00±0.01
Tl^{+}	1.0	0.5mol·L^{-1}甲酸钠	−0.29	SCFAE	25.00±0.01
Zn^{2+}	1.0	0.5mol·L^{-1}甲酸钠	−0.71	SCFAE	25.00±0.01

① 饱和甘汞甲酸电极。

表 7-56 元素及化合物在 1,2-碳酸丙二酯中的极谱特性

被测定物质	c/mmol·L^{-1}	支持电解质	$E_{1/2}$/V	参比电极	温度/℃
$Ba(ClO_4)_2$	1.0	0.1mol·$L^{-1}(C_2H_5)_4NClO_4$	−1.67	SCE	25
$Cd(ClO_4)_2$	1.0	0.1mol·$L^{-1}(C_2H_5)_4NClO_4$	−0.11	SCE	25
$Co(ClO_4)_2$	1.0	0.1mol·$L^{-1}(C_2H_5)_4NClO_4$	−0.73	SCE	25
$KClO_4$	1.0	0.1mol·$L^{-1}(C_2H_5)_4NClO_4$	−1.84	SCE	25
$Mn(ClO_4)_2$	1.0	0.1mol·$L^{-1}(C_2H_5)_4NClO_4$	−1.08	SCE	25
$NaClO_4$	1.0	0.1mol·$L^{-1}(C_2H_5)_4NClO_4$	−1.86	SCE	25
$Ni(ClO_4)_4$	1.0	0.1mol·$L^{-1}(C_2H_5)_4NClO_4$	−0.48	SCE	25
$RbClO_4$	1.0	0.1mol·$L^{-1}(C_2H_5)_4NClO_4$	−1.97	SCE	25
$ThCl_4$	0.36	0.1mol·$L^{-1}(C_2H_5)_4NClO_4$	−1.64, −1.93	SCE	25
$Th(ClO_4)_4·6H_2O$	0.45	0.1mol·$L^{-1}(C_2H_5)_4NClO_4$	−1.13, −1.44	SCE	25
$Th(NO_3)_4·5H_2O$	0.1～3.0	0.1mol·$L^{-1}(C_2H_5)_4NClO_4$	−1.28, −1.64	SCE	25
$TlClO_4$	1.0	0.1mol·$L^{-1}(C_2H_5)_4NClO_4$	−0.24	SCE	25
UCl_2	0.2～4.0	0.1mol·$L^{-1}(C_2H_5)_4NClO_4$	−1.05, −1.37, −1.92	SCE	25±0.1
$UO_2(NO_3)_2$	0.74	0.1mol·$L^{-1}(C_2H_5)_4NClO_4$	−0.41, −0.97	SCE	25±0.1

续表

被测定物质	c/mmol·L^{-1}	支持电解质	$E_{1/2}$/V	参比电极	温度/℃
$UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	0.14～2	0.1mol·L^{-1}$(C_2H_5)_4NClO_4$	−0.44，−1.30	SCE	25±0.1
$UO_2(ClO_4)_2 \cdot 2H_2O$	0.48	0.1mol·L^{-1}$(C_2H_5)_4NClO_4$	−0.37，−0.55	SCE	25±0.1
$Zn(ClO_4)_2$	1.0	0.1mol·L^{-1}$(C_2H_5)_4NClO_4$	−0.54	SCE	25
稀土元素					
Ce(Ⅲ)	1.0	0.1mol·L^{-1}$(C_2H_5)_4NClO_4$	−1.66	SCE	25±0.1
Dy(Ⅲ)	1.0	0.1mol·L^{-1}$(C_2H_5)_4NClO_4$	−1.63	SCE	25±0.1
Er(Ⅲ)	1.0	0.1mol·L^{-1}$(C_2H_5)_4NClO_4$	−1.63	SCE	25±0.1
Eu(Ⅱ)	1.0	0.1mol·L^{-1}$(C_2H_5)_4NClO_4$	−1.72	SCE	25±0.1
Eu(Ⅲ)	1.0	0.1mol·L^{-1}$(C_2H_5)_4NClO_4$	+0.05	SCE	25±0.1
Ho(Ⅲ)	1.0	0.1mol·L^{-1}$(C_2H_5)_4NClO_4$	−1.64	SCE	25±0.1
La(Ⅲ)	1.0	0.1mol·L^{-1}$(C_2H_5)_4NClO_4$	−1.68	SCE	25±0.1
Nd(Ⅲ)	1.0	0.1mol·L^{-1}$(C_2H_5)_4NClO_4$	−1.68	SCE	25±0.1
Pr(Ⅲ)	1.0	0.1mol·L^{-1}$(C_2H_5)_4NClO_4$	−1.66	SCE	25±0.1
Sm(Ⅱ)	1.0	0.1mol·L^{-1}$(C_2H_5)_4NClO_4$	−1.70	SCE	25±0.1
Sm(Ⅲ)	1.0	0.1mol·L^{-1}$(C_2H_5)_4NClO_4$	−1.13	SCE	25±0.1
Tm(Ⅲ)	1.0	0.1mol·L^{-1}$(C_2H_5)_4NClO_4$	−1.62	SCE	25±0.1
Yb(Ⅱ)	1.0	0.1mol·L^{-1}$(C_2H_5)_4NClO_4$	−1.76	SCE	25±0.1
Yb(Ⅲ)	1.0	0.1mol·L^{-1}$(C_2H_5)_4NClO_4$	−0.68	SCE	25±0.1

表 7-57　元素在碳酸丙烯酯中的极谱特性

被测定元素	c/mmol·L^{-1}	支持电解质	$E_{1/2}$/V	参比电极	温度/℃	其他特性
Cs(Ⅰ)	4～20	0.02mol·L^{-1} $LiClO_4$	−1.10±0.02～−1.09±0.02	SCE	—	工作电极：铂丝电极
K(Ⅰ)	4～20	0.02mol·L^{-1} $LiClO_4$	−2.06±0.05～−2.06±0.05	SCE	—	工作电极：铂丝电极
Na(Ⅰ)	4～20	0.02mol·L^{-1} $LiClO_4$	−1.53±0.01～−1.49±0.03	SCE	—	工作电极：铂丝电极
Rb(Ⅰ)	4～10	0.02mol·L^{-1} $LiClO_4$	−1.15±0.03～−1.09±0.05	SCE	—	工作电极：铂丝电极

表 7-58　无机物在亚硫酸乙烯酯中的极谱特性

被测定物质	c/mmol·L^{-1}	支持电解质	$E_{1/2}$/V	参比电极	温度/℃
$Cd(ClO_4)_2$	≈1.0	0.1mol·L^{-1}$(C_2H_5)_4NClO_4$	−0.21	SCE	25
$Co(ClO_4)_2$	≈1.0	0.1mol·L^{-1}$(C_2H_5)_4NClO_4$	−0.67	SCE	25
$Mn(ClO_4)_2$	≈1.0	0.1mol·L^{-1}$(C_2H_5)_4NClO_4$	−1.19	SCE	25
$Ni(ClO_4)_2$	≈1.0	0.1mol·L^{-1}$(C_2H_5)_4NClO_4$	−0.60	SCE	25
$TlClO_4$	≈1.0	0.1mol·L^{-1}$(C_2H_5)_4NClO_4$	−0.26	SCE	25
$Zn(ClO_4)_2$	≈1.0	0.1mol·L^{-1}$(C_2H_5)_4NClO_4$	−0.62	SCE	25

表 7-59　元素在磷酸正丁酯中的极谱特性

被测定元素	c/mmol·L^{-1}	支持电解质	$E_{1/2}$/V	参比电极	温度/℃
Ag(Ⅰ)	0.35～3	0.1mol·L^{-1} $LiClO_4$	+0.57	SCE	25
Al(Ⅲ)	0.35～3	0.1mol·L^{-1} $LiClO_4$	−1.20	SCE	
Cd(Ⅱ)	0.35～3	0.1mol·L^{-1} $LiClO_4$	−0.37	SCE	
Cr(Ⅲ)	0.35～3	0.1mol·L^{-1} $LiClO_4$	−0.61，−1.24	SCE	
Cu(Ⅱ)	0.35～3	0.1mol·L^{-1} $LiClO_4$	+0.3	SCE	

续表

被测定元素	c/mmol·L^{-1}	支持电解质	$E_{1/2}$/V	参比电极	温度/℃
Fe(Ⅲ)	0.35～3	0.1mol·L^{-1} $LiClO_4$	−1.06, −1.22, −1.31	SCE	25
Hg(0)	0.35～3	0.1mol·L^{-1} $LiClO_4$	−1.06	SCE	
In(Ⅲ)	0.35～3	0.1mol·L^{-1} $LiClO_4$	−1.18	SCE	
Mn(Ⅱ)	0.35～3	0.1mol·L^{-1} $LiClO_4$	−1.36	SCE	
Ni(Ⅱ)	0.35～3	0.1mol·L^{-1} $LiClO_4$	−1.0	SCE	
Pb(Ⅱ)	0.35～3	0.1mol·L^{-1} $LiClO_4$	−0.31	SCE	
Tl(Ⅰ)	0.35～3	0.1mol·L^{-1} $LiClO_4$	−0.27	SCE	
Tl(Ⅲ)	0.35～3	0.1mol·L^{-1} $LiClO_4$	−0.58, −1.20	SCE	
U(Ⅵ)	0.35～3	0.1mol·L^{-1} $LiClO_4$	−0.22, −0.50	SCE	
Zn(Ⅱ)	0.35～3	0.1mol·L^{-1} $LiClO_4$	−0.70	SCE	
Zr(Ⅳ)	0.35～3	0.1mol·L^{-1} $LiClO_4$	−1.20	SCE	

表 7-60 无机物在磷酸三甲酯中的极谱特性

被测定物质	c/mmol·L^{-1}	支持电解质	$E_{1/2}$/V	参比电极	温度/℃
$Ba(ClO_4)_2$	≈1.0	0.1mol·$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NClO_4$	−2.03	SCE	25
$Cd(ClO_4)_2$	≈1.0	0.1mol·$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NClO_4$	−0.49	SCE	25
$CO(ClO_4)_2$	≈1.0	0.1mol·$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NClO_4$	−1.39	SCE	25
$KClO_4$	≈1.0	0.1mol·$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NClO_4$	−2.06	SCE	25
$Mn(ClO_4)_2$	≈1.0	0.1mol·$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NClO_4$	−1.85	SCE	25
$NaClO_4$	≈1.0	0.1mol·$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NClO_4$	−2.07	SCE	25
$Ni(ClO_4)_2$	≈1.0	0.1mol·$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NClO_4$	−0.90	SCE	25
$RbClO_4$	≈1.0	0.1mol·$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NClO_4$	−2.05	SCE	25
$TlClO_4$	≈1.0	0.1mol·$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NClO_4$	−0.39	SCE	25
$Zn(ClO_4)_2$	≈1.0	0.1mol·$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NClO_4$	−0.82	SCE	25

五、元素及无机物在其他有机溶剂中的极谱特性

表 7-61 元素及化合物在吡啶中的极谱特性

被测定物质	c/mmol·L^{-1}	支持电解质	$E_{1/2}$/V	参比电极	温度/℃	其他特性
Al(Ⅲ)	0.15～5	0.6mol·L^{-1} LiCl	−1.25～ −1.35 −1.43～ −1.49	NAgE①	25	
H_2SO_4	0.093～9.25	0.1mol·L^{-1} $LiClO_4$	−1.11± 0.08, −1.35± 0.03	NAgE①	25±0.2	
I^-	—	0.1mol·L^{-1} $NaClO_4$	+0.37, +0.89	SCE	—	工作电极：铂箔电极
Pb(Ⅱ)	0.15～5	0.1～0.5mol·L^{-1} $LiNO_3$	−0.59～ −0.97 −0.54	SCE	3	
Tl(Ⅰ)	0.15～5	0.1～0.5mol·L^{-1} $LiNO_3$	−0.48～ −0.54	SCE	25	
Zn(Ⅱ)	0.15～5	0.1～0.5mol·L^{-1} $LiNO_3$	−0.60, −1.68, −1.63	SCE	7	

① NAgE：在吡啶中标准银电极。

表 7-62 元素及化合物在环丁砜中的极谱特性

被测定物质	c/mmol·L^{-1}	支持电解质	$E_{1/2}$/V	参比电极	温度/℃	其他特性
$CsClO_4$	≈2.0	0.1mol·$L^{-1}(C_2H_5)_4NClO_4$	−2.66	AgRE①	30	
Cu(Ⅱ)	0.5	0.1mol·$L^{-1}(C_2H_5)_4NClO_4$	+0.50	SCE	室温	
	0.5	0.1mol·$L^{-1}(C_4H_9)_4NClO_4$	+0.46	SCE	室温	
	0.5	0.1mol·$L^{-1}(C_2H_5)_4NClO_4$	+0.58, +0.48	SCE	室温	工作电极：旋转铂电极
	0.5	0.1mol·$L^{-1}(C_4H_9)_4NClO_4$	+0.56, +0.49	SCE	室温	工作电极：旋转铂电极
$KClO_4$	≈2.0	0.1mol·$L^{-1}(C_2H_5)_4NClO_4$	−2.66	AgRE①	30	
$LiClO_4$	≈2.0	0.1mol·$L^{-1}(C_2H_5)_4NClO_4$	−2.67	AgRE①	30	
$NaClO_4$	≈2.0	0.1mol·$L^{-1}(C_2H_5)_4NClO_4$	−2.56	AgRE①	30	
$RbClO_4$	≈2.0	0.1mol·$L^{-1}(C_2H_5)_4NClO_4$	−2.67	AgRE①	30	

① AgRE：Ag/AgCl(0.1mol·L^{-1} $AgClO_4$)在环丁砜中。

表 7-63 无机物在液态二氧化硫中的极谱特性

被测定物质	c/mmol·L^{-1}	支持电解质	$E_{1/2}$/V	参比电极	温度/℃
KBr	≈5	—	+0.09,+1.7	Hg-甘汞池	−25
KCl	≈5	—	−0.02～+0.10, −0.49～+1.62	Hg-甘汞池	−25
KI	≈5	—	+0.16～+0.30	Hg-甘汞池	−30～−33
NH_4SCN	≈5	—	−0.58～−0.47, +1.3	Hg-甘汞池	−25

表 7-64 元素及化合物在硝基甲烷中的极谱特性

被测定物质	c/mmol·L^{-1}	支持电解质	$E_{1/2}$/V	参比电极	温度/℃	其他特性
$Cd(ClO_4)_2$	1.0	0.1mol·$L^{-1}(C_2H_5)_4NClO_4$	+0.03	SCE	25	
Cl_2	0.5～2	0.1mol·$L^{-1}(C_2H_5)_4NClO_4$	+1.1	Ag/AgCl	20±2	工作电极：旋转铂电极
		0.01mol·L^{-1} $HClO_4$	+1.38	Ag/AgCl	20±2	工作电极：旋转铂电极
Cl^-	0.5～2	0.1mol·$L^{-1}(C_2H_5)_4NClO_4$	+1.38	Ag/AgCl	20±2	工作电极：旋转铂电极
$Co(ClO_4)_2$	1.0	0.1mol·$L^{-1}(C_2H_5)_4NClO_4$	−0.26	SCE	25	
HCl	1.0	0.1mol·$L^{-1}(C_2H_5)_4NClO_4$	+0.13, +1.8	Ag/AgCl	20±2	工作电极：旋转铂电极
$HClO_4$	—	0.1mol·$L^{-1}(C_4H_9)_4NClO_4$	+0.27, +0.6	Ag/AgCl	—	工作电极：铂电极
	—	0.1mol·$L^{-1}LiClO_4$	+0.6	Ag/AgCl	—	工作电极：铂电极
$Mn(ClO_4)_2$	1.0	0.1mol·$L^{-1}(C_2H_5)_4NClO_4$	−0.33	SCE	25	
$Ni(ClO_4)_2$	1.0	0.1mol·$L^{-1}(C_2H_5)_4NClO_4$	−0.19	SCE	25	
$TlClO_4$	1.0	0.1mol·$L^{-1}(C_2H_5)_4NClO_4$	−0.21	SCE	25	
$Zn(ClO_4)_2$	1.0	0.1mol·$L^{-1}(C_2H_5)_4NClO_4$	−0.26	SCE	25	

表 7-65 元素及化合物在液氨中的极谱特性

被测定物质	c/mmol·L^{-1}	支持电解质	$E_{1/2}$/V	参比电极	温度/℃	其他特性
Bi(Ⅲ)	0.6	1mol·L^{-1} H_2SO_4	−0.42	汞池	−33	
Cd(Ⅱ)	10	0.1mol·L^{-1} NH_4I	−0.75	汞池	25	在 1013250 Pa(10atm)下
$CdCO_3$	≈1.0	$LiClO_4$	−0.87	汞池	25	
$Cu(NO_3)_2$	10	0.1mol·L^{-1} NH_4I	−0.11, −0.50, −0.31	汞池	25	在 1013250 Pa(10atm)下

续表

被测定物质	c/mmol·L⁻¹	支持电解质	$E_{1/2}$/V	参比电极	温度/℃	其他特性
NaI	1.0	饱和$(C_4H_9)_4NI$	约-1.65	汞池	-36	
NH_4ClO_4	1.78	0.1mol·L^{-1} $NaClO_4$	+1.0	铂片	-77	工作电极：旋转铂电极
PbI_2	1.24mg·g^{-1}NaI	NaI	-0.027	Ag/AgI	24±0.2	
$PbSO_4$	≈1.0	$LiClO_4$	-0.40	汞池	25	
$Pb(NO_3)_2$	10	0.1mol·L^{-1} NH_4I	-0.35	汞池	25	在1013250Pa(10atm)下
Pd	0.2	0.1mol·L^{-1} KNO_3 + 0.05mol·L^{-1}吡啶	-0.191	SCE	23±2	工作电极：悬汞电极
	0.2	0.1mol·L^{-1} KNO_3 + 0.2mol·L^{-1}吡啶	-0.224	SCE	23±2	工作电极：悬汞电极
	0.2	0.1mol·L^{-1} KNO_3 + 2.0mol·L^{-1}吡啶	-0.328	SCE	23±2	工作电极：悬汞电极
Tl(Ⅰ)	10	0.1mol·L^{-1} NH_4I	-0.255	汞池	25	在1013250Pa(10atm)下
$ZnCO_3$	≈1.0	$LiClO_4$	-1.38	汞池	25	

表 7-66 元素及化合物在二甲基亚砜中的极谱特性

被测定物质	c/mmol·L⁻¹	支持电解质	$E_{1/2}$/V	参比电极	温度/℃	其他特性②
$Al(ClO_4)_3$		0.1mol·$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NClO_4$	-1.67 -1.95	Ag/DMSO①		n_1+n_2=2.90，I_1=0.86，I_2=1.19
$AlCl_3$		0.1mol·$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NClO_4$	-1.5	SCE	25	
$Ba(ClO_4)_2$		0.1mol·$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NClO_4$	-1.95	Ag/DMSO		n=1.97，I=2.07
$Ba(ClO_4)_2$	≈1.0	0.1mol·$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NClO_4$	-2.08	SCE	25	
$BaCl_2$		0.1mol·$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NNO_3$	-2.09	SCE	21	
$Ca(NO_3)_2$		0.1mol·$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NNO_3$	-2.30	SCE	21	
$Ca(ClO_4)_2$		0.1mol·$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NClO_4$	-2.38	Ag/DMSO	—	n=0.96，I=1.48
$Cd(ClO_4)_2$		0.1mol·$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NClO_4$	-0.58	Ag/DMSO		n=1.84，I=1.88
$Cd(ClO_4)_2$	≈1.0	0.1mol·$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NClO_4$	-0.70	SCE	25	
$Cd(ClO_4)_2$		0.1mol·$L^{-1}$$(C_4H_9)_4NClO_4$	-0.931	汞池	35	
$Cd(ClO_4)_2$		0.1mol·L^{-1} $KClO_4$	-0.820	汞池	25	
$Cd(NO_3)_2$		0.1mol·L^{-1} $KClO_4$	-0.820	SCE	25	
$Cd(ClO_4)_2$		0.1mol·L^{-1} $KClO_4$	-0.63	SCE	25	
$Cd(ClO_4)_2$		1.0mol·L^{-1} $KClO_4$	-0.789	汞池	25	
			-0.794	汞池	35	
$Cd(ClO_4)_2$		1.0mol·L^{-1} $KClO_4$	-0.685	SCE	25	
$Cd(ClO_4)_2$		1.0mol·L^{-1} $KClO_4$	-0.67	SCE	35	
$Cd(NO_3)_2$		1.0mol·L^{-1} $KClO_4$	-0.66	SCE	25	
$Co(NO_3)_2$		0.1mol·$L^{-1}$$(C_4H_9)_4NClO_4$	-1.43	SCE	25	
$Co(ClO_4)_2$		0.1mol·$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NClO_4$	-1.28	Ag/DMSO	—	n=1.96，I=1.78
$Co(ClO_4)_2$	1.0	0.1mol·$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NClO_4$	-1.43	SCE	25	
$Co(ClO_4)_2$		0.1mol·L^{-1} $KClO_4$	-1.316	SCE	25	
$Co(ClO_4)_2$		1.0mol·L^{-1} $KClO_4$	-1.465	SCE	25	
			-1.423	SCE	35	
$Co(ClO_4)_2$		1.0mol·L^{-1} $KClO_4$	-1.520	汞池	25	
			-1.536	汞池	35	

续表

被测定物质	c/mmol·L^{-1}	支持电解质	$E_{1/2}$/V	参比电极	温度/℃	其他特性[②]
$Co(ClO_4)_2$		0.1mol·L^{-1} $NaClO_4$	−1.4	SCE	25	
			−1.39	SCE	30	工作电极：旋转铂电极
$Cr(ClO_4)_3$		0.1mol·L^{-1} $KClO_4$	−1.822(1)[③] −1.556(2)	SCE	25	
$Cr(ClO_4)_3$		1.0mol·L^{-1} $KClO_4$	−0.870(1) −1.603(2)	SCE	25	
CsCl		0.1mol·$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NNO_3$	−2.03	SCE	21	
$Cu(ClO_4)_2$		0.1mol·$L^{-1}$$(C_4H_9)_4NClO_4$	−0.341	汞池	25	
Cu(Ⅰ)	0.5	0.1mol·$L^{-1}$$(C_4H_9)_4NClO_4$	−0.07	SCE	室温	
	0.5	0.1mol·$L^{-1}$$(C_4H_9)_4NClO_4$	+0.04,	SCE	室温	工作电极：旋转铂电极
	0.5		−0.08			
$Cu(ClO_4)_2$		0.1mol·$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NClO_4$	+0.05	Ag/DMSO	—	n=1.96，I=1.95
Cu(Ⅰ)	0.5	0.1mol·$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NClO_4$	−0.07	SCE	室温	
	0.5	0.1mol·$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NClO_4$	+0.04, −0.09	SCE	室温	工作电极：旋转铂电极
$Cu(ClO_4)_2$		0.1mol·L^{-1} $KClO_4$	−0.212	汞池	25	
$Cu(ClO_4)_2$		1.0mol·L^{-1} $KClO_4$	−0.17	汞池	25	
$Cu(ClO_4)_2$		1.0mol·L^{-1} $KClO_4$	−0.122	汞池	35	
$Cu(ClO_4)_2$		1.0mol·L^{-1} $KClO_4$	−0.058	SCE	25	
$Cu(ClO_4)_2$		1.0mol·L^{-1} $KClO_4$	−0.051	SCE	35	
$Fe(ClO_4)_2$		0.1mol·$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NClO_4$	−1.12	Ag/DMSO	—	n=1.60
$Fe(ClO_4)_3$		0.1mol·$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NClO_4$	−0.05(1) −1.12	Ag/DMSO	—	n_1=0.80，n_2=1.20
$Fe(ClO_4)_3$		0.1mol·L^{-1} $KClO_4$	−0.722(1) −1.411(2)	SCE	25	
HCl		0.1mol·$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NClO_4$	−1.06	SCE	—	
HCl		0.1mol·$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NClO_4$	+0.01,(1)	SCE	—	
			−0.17,(2)			n_2=1
			−1.14(3)			n_3=1.04
HBr	≈3.0	0.1mol·L^{-1} $LiClO_4$	+0.9～ +1.05,(1) −0.60(2)	SCE	25	工作电极：铂电极
HI	≈3.0	0.1mol·L^{-1} $LiClO_4$	+0.16,(1) +0.35,(2) −0.6(3)	SCE	25	工作电极：铂电极
$HClO_4$		0.1mol·$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NClO_4$	−1.14	SCE	—	n=0.95
$HClO_4$		0.1mol·$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NClO_4$	−0.96	Ag/DMSO	—	n=0.75
$HClO_4$	0.89	0.1mol·L^{-1} $NaClO_4$	−0.67, ±0.02	SCE	30	工作电极：旋转铂电极
H_2SO_4		0.1mol·$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NClO_4$	−1.12	SCE	—	n=0.90
H_2SO_4		0.1mol·$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NClO_4$	−1.06	SCE	30	
HAc		0.1mol·$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NClO_4$	−1.91,(1) −2.22(2)	SCE	—	
HAc		0.1mol·$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NClO_4$	−2.3	SCE	30	
$(C_2H_5)NHSO_4$		0.1mol·$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NClO_4$	−2.5	SCE	30	
$HfCl_4$		0.1mol·$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NClO_4$	−0.98,(1) −1.38(2)	SCE	25	
$HfCl_4$		0.1mol·$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NNO_3$	−1.07,(1) −1.17(2)	SCE	21	
KCl		0.1mol·$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NClO_4$	+0.01,(1) −0.17,(2) −2.22(3)	SCE	—	n_2=1 n_3=0.95

续表

被测定物质	c/mmol·L^{-1}	支持电解质	$E_{1/2}$/V	参比电极	温度/℃	其他特性②
$KClO_4$		0.1mol·$L^{-1}(C_2H_5)_4NClO_4$	−2.11	SCE	—	n=0.94
$KClO_4$		0.1mol·$L^{-1}(C_2H_5)_4NClO_4$	−1.97	Ag/DMSO	—	n=0.99, I=1.42
$KClO_4$		0.1mol·$L^{-1}(C_4H_9)_4NClO_4$	−2.362	汞池	25	
$KClO_4$		0.1mol·$L^{-1}(C_4H_9)_4NClO_4$	−2.06	SCE	25	
$KClO_4$		0.1mol·$L^{-1}(C_2H_5)_4NNO_3$	−2.11	SCE	21	
K(Ⅰ)		0.1mol·$L^{-1}(C_2H_5)_4NClO_4$	−2.07	SCE	25	
LiCl		0.1mol·$L^{-1}(C_2H_5)_4NNO_3$	−2.45	SCE	21	
$LiClO_4$		0.1mol·$L^{-1}(C_2H_5)_4NClO_4$	−2.38	Ag/DMSO	—	n=0.73, I=1.61
$LiNO_3$		0.1mol·$L^{-1}(C_4H_9)_4NClO_4$	−2.38	SCE	25	
$Mg(ClO_4)_2$		0.1mol·$L^{-1}(C_2H_5)_4NClO_4$	−2.44	Ag/DMSO	—	n=2.22
$Mg(ClO_4)_2$		0.1mol·$L^{-1}(C_2H_5)_4NNO_3$	−2.28	SCE	21	
$Mg(NO_3)_2$		0.1mol·$L^{-1}(C_4H_9)_4NClO_4$	−2.19	SCE	25	
$Mn(ClO_4)_2$		1.0mol·L^{-1} $KClO_4$	−1.683	SCE	25	
$Mn(ClO_4)_2$		1.0mol·L^{-1} $KClO_4$	−1.643	SCE	35	
$Mn(ClO_4)_2$		1.0mol·L^{-1} $KClO_4$	−1.810	汞池	25	
$Mn(ClO_4)_2$		1.0mol·L^{-1} $KClO_4$	−1.823	汞池	35	
$Mn(ClO_4)_2$		0.1mol·$L^{-1}(C_2H_5)_4NClO_4$	−1.5	Ag/DMSO		n=1, I=1.58
$MnCl_2$		0.1mol·$L^{-1}(C_4H_9)_4NClO_4$	−1.73	SCE	25	
$NaClO_4$		0.1mol·$L^{-1}(C_2H_5)_4NNO_3$	−2.07	SCE	21	
$NaClO_4$		0.1mol·$L^{-1}(C_2H_5)_4NClO_4$	−1.96	Ag/DMSO	—	n=0.96, I=1.42
$NaHSO_4$		0.1mol·$L^{-1}(C_2H_5)_4NClO_4$	−2.07	SCE	30	
$NbCl_5$		0.1mol·$L^{-1}(C_2H_5)_4NNO_3$	−0.92	SCE	21	
$NbCl_5$		0.1mol·$L^{-1}(C_2H_5)_4NClO_4$	−0.95	SCE	21	
NH_3		0.1mol·$L^{-1}(C_2H_5)_4NClO_4$	−0.02	SCE	—	
NH_4Cl		0.1mol·$L^{-1}(C_2H_5)_4NClO_4$	−0.17,(1) −2.04(2)	SCE	—	n_1=1, n_2=1
$Ni(ClO_4)_2$		0.1mol·$L^{-1}(C_4H_9)_4NClO_4$	−1.322	汞池	25	
			−1.207	汞池	35	
$Ni(ClO_4)_2$		0.1mol·$L^{-1}(C_2H_5)_4NClO_4$	−0.95	Ag/DMSO		I=1.71
$Ni(ClO_4)_2$	≈1.0	0.1mol·$L^{-1}(C_2H_5)_4NClO_4$	−1.07	SCE	25	
$Ni(ClO_4)_2$		0.1mol·L^{-1} $KClO_4$	−1.124	汞池	25	
			−1.120	汞池	35	
Ni(Ⅱ)	0.5	0.1mol·L^{-1} $NaClO_4$	−1.0	SCE	25	
$Ni(NO_3)_2$		0.1mol·L^{-1} $KClO_4$	−1.10	SCE	25	
$Ni(ClO_4)_2$		1.0mol·L^{-1} $KClO_4$	−1.155	汞池	25	
$Ni(ClO_4)_2$		1.0mol·L^{-1} $KClO_4$	−1.122	汞池	35	
$Ni(ClO_4)_2$		1.0mol·L^{-1} $KClO_4$	−1.144	SCE	25	
			−1.110	SCE	35	
$Pb(ClO_4)_2$		0.1mol·$L^{-1}(C_4H_9)_4NClO_4$	−0.814	汞池	25	
$Pb(ClO_4)_2$		0.1mol·$L^{-1}(C_2H_5)_4NClO_4$	−0.43	Ag/DMSO		n=1.99, I=2.33
$Pb(ClO_4)_2$		0.1mol·L^{-1} $KClO_4$	−0.610	汞池	25	
			−0.651	汞池	35	
$Pb(ClO_4)_2$		0.1mol·L^{-1} $KClO_4$	−0.531	SCE	25	
$Pb(ClO_4)_2$		1.0mol·L^{-1} $KClO_4$	−0.541	SCE	25	

续表

被测定物质	c/mmol·L^{-1}	支持电解质	$E_{1/2}$/V	参比电极	温度/℃	其他特性[2]
$Pb(ClO_4)_2$			−0.537	SCE	35	
$Pb(ClO_4)_2$		1.0mol·L^{-1} $KClO_4$	−0.561	汞池	25	
			−0.607	汞池	35	
RbCl		0.1mol·$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NNO_3$	−2.06	SCE	21	
$RbClO_4$	≈1.0	0.1mol·$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NClO_4$	−2.09	SCE	25	
SbI_3		0.1mol·$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NNO_3$	−0.36,(1) −0.52,(2) −1.13(3)	SCE	21	
$SbCl_4$		0.1mol·$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NNO_3$	−0.52,(1) −1.09(2)	SCE	21	
$Sr(NO_3)_2$		0.1mol·$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NNO_3$	−2.10	SCE	21	
$Sr(ClO_4)_4$		0.1mol·$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NClO_4$	−2.20	Ag/DMSO	—	n=2.09, I=2.03
$Th(ClO_4)_4$		0.1mol·$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NClO_4$	−1.55,(1)	Ag/DMSO	—	n_1=0.22, I=0.68
			−2.00(2)			n_2=0.41, I=1.58
$Th(ClO_4)_4$		0.1mol·$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NClO_4$	−1.75,(1) −2.14(2)	SCE	21	
$ThCl_4$		0.1mol·$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NClO_4$	−1.57(1) −1.72~ −1.95,(2) −2.07(3)	SCE	21	
$Th(NO_3)_4$		0.1mol·$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NClO_4$	−1.57	SCE	21	
$(C_2H_5)TiCl_2$		0.1mol·$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NNO_3$	−1.21			
$TlNO_3$		0.1mol·$L^{-1}$$(C_4H_9)_4NClO_4$	−0.50	SCE	25	
$TlClO_4$	≈1.0	0.1mol·$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NClO_4$	−0.54	SCE	25	
UCl_4		0.1mol·$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NClO_4$	−1.09(1), −1.56(2)	SCE	21	n_1=1 n_2=3
$UO_2(NO_3)_2$		0.1mol·$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NClO_4$	−0.53	SCE	21	n=1
$Zn(ClO_4)_2$		0.1mol·$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NClO_4$	−0.95	Ag/DMSO		n=1.80, I=1.94
$Zn(ClO_4)_2$	≈1.0	0.1mol·$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NClO_4$	−1.09	SCE	25	
$Zn(ClO_4)_2$		0.1mol·$L^{-1}$$(C_4H_9)_4NClO_4$	−1.322	汞池	25	
			−1.298	汞池	35	
$Zn(ClO_4)_2$		0.1mol·L^{-1} $KClO_4$	−1.054,	汞池	25	
			−1.066	汞池	35	
$Zn(ClO_4)_2$		1.0mol·L^{-1} $KClO_4$	−1.089	汞池	25	
			−1.082	汞池	35	
$Zn(ClO_4)_2$		1.0mol·L^{-1} $KClO_4$	−1.099	SCE	25	
$ZrCl_4$		0.1mol·$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NNO_3$	−1.04	SCE	21	
$ZrCl_4$		0.1mol·$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NClO_4$	−0.95(1), −1.38(2)	SCE	25	
$ZrOCl_2$		0.1mol·$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NClO_4$	−0.98(1), −1.38(2), −1.63(3)	SCE	25	
$ZrO(ClO_4)_2$		0.1mol·$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NClO_4$	−0.95(1),	Ag/DMSO		n_1=0.57
			−1.15(2)			n_2=0.21
			−2.05(3)			n_3=0.40
稀土元素						
Ce(Ⅲ)	0.1~1.0	0.1mol·$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NClO_4$	−2.24	SCE	21±0.1	n=3
Dy(Ⅲ)	0.1~1.0	0.1mol·$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NClO_4$	−2.08	SCE	21±0.1	n=3
Er(Ⅲ)	0.1~1.0	0.1mol·$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NClO_4$	−2.09	SCE	21±0.1	n=3

续表

被测定物质	c/mmol·L^{-1}	支持电解质	$E_{1/2}$/V	参比电极	温度/℃	其他特性②
Eu(Ⅲ)	0.1～1.0	0.1mol·L^{-1}$(C_2H_5)_4NClO_4$	−0.81(1), −2.12(2)	SCE	21±0.1	$n_1=1$ $n_2=2$
Gd(Ⅲ)	0.1～1.0	0.1mol·L^{-1}$(C_2H_5)_4NClO_4$	−2.16	SCE	21±0.1	$n=3$
Ho(Ⅲ)	0.1～1.0	0.1mol·L^{-1}$(C_2H_5)_4NClO_4$	−2.09	SCE	21±0.1	$n=3$
La(Ⅲ)	0.1～1.0	0.1mol·L^{-1}$(C_2H_5)_4NClO_4$	−2.26	SCE	21±0.1	$n=3$
Nd(Ⅲ)	0.1～1.0	0.1mol·L^{-1}$(C_2H_5)_4NClO_4$	−2.20	SCE	21±0.1	$n=3$
Pr(Ⅲ)	0.1～1.0	0.1mol·L^{-1}$(C_2H_5)_4NClO_4$	−2.20	SCE	21±0.1	$n=3$
Sm(Ⅲ)	0.1～1.0	0.1mol·L^{-1}$(C_2H_5)_4NClO_4$	−2.02(1), −2.12(2)	SCE	21±0.1	$n_1=1$ $n_2=2$
Tb(Ⅲ)	0.1～1.0	0.1mol·L^{-1}$(C_2H_5)_4NClO_4$	−2.19	SCE	21±0.1	$n=3$
Yb(Ⅲ)	0.1～1.0	0.1mol·L^{-1}$(C_2H_5)_4NClO_4$	−1.48(1), −2.21(2)	SCE	21±0.1	$n_1=1$ $n_2=2$
CO_2(气体)	0.83～23.9	0.1mol·L^{-1}$(C_2H_5)_4NClO_4$	−1.95～ −1.86	标准氢电极	25±0.1	
	0.83～23.9	0.1mol·L^{-1}$(C_2H_5)_4NClO_4$	−1.60～ −1.58	标准氢电极	25±0.1	工作电极：金电极
NO(气体)	—	—	−1.44	SCE	25	
N_2O_3(气体)	—	—	−1.18	SCE	25	
NO_2(气体)	—	—	−1.06(1), −1.53(2)	SCE	25	
	—	—	−2.22	SCE	25	
O_2(气体)		0.1mol·L^{-1} $KClO_4$	−0.586(1) −1.308(2)	SCE	25	
	饱和	0.1mol·L^{-1} $NaClO_4$	−0.65(1), −1.20(2)	SCE	25	
		0.1mol·L^{-1}$(C_2H_5)_4NClO_4$	−0.85(1), −2.20(2)	SCE	—	
		0.1mol·L^{-1}$(C_2H_5)_4NClO_4$	−0.65(1), −1.70(2)	Ag/DMSO	—	
	0.09～1.65	0.1mol·L^{-1}$(C_2H_5)_4NClO_4$	−1.15, −2.50	Ag/DMSO	—	
		0.1mol·L^{-1}$(C_4H_9)_4NClO_4$	−0.77	SCE	—	
		0.1mol·L^{-1}$(C_4H_9)_4NClO_4$	−0.777	SCE	25	
	饱和	0.1mol·L^{-1}$(C_4H_9)_4NClO_4$	−0.73(1), −2.40(2)	SCE	—	
		0.1mol·L^{-1}$(C_4H_9)_4NClO_4$	−1.156	汞池	25	

① Ag/DMSO 表示：Ag/$AgCl_2^-$在二甲基亚砜溶剂中。

② n 表示参加电极反应的电子数；I 表示扩散电流常数。

③ 在 $E_{1/2}$值后面括号（ ）内的数字指波的数目。

表 7-67 各种类型的电极在二甲基亚砜中极谱界限

被支持电解质	工作电极	阳极界限 E/V	阴极界限 E/V	参比电极
0.1mol·L^{-1} $(C_4H_9)_4NBr$	旋转铂电极和旋转石墨电极	+1.08	−2.80	Ag/DMSO
0.1mol·L^{-1} $(C_4H_9)_4NClO_4$	滴汞电极	+0.60	−3.00	汞池
0.1mol·L^{-1} $(C_4H_9)_4NClO_4$	滴汞电极	+0.20	−3.00	SCE
0.1mol·L^{-1} $(C_4H_9)_4NClO_4$	滴汞电极	+0.37	−2.70	SCE
0.1mol·L^{-1} $(C_4H_9)_4NI$	滴汞电极	0.00	−2.40	汞池
0.1mol·L^{-1} $(C_2H_5)_4NClO_4$	滴汞电极	+0.25	−2.80	SCE
0.1mol·L^{-1} $(C_2H_5)_4NClO_4$	旋转铂电极	+0.70	−1.85	SCE
0.1mol·L^{-1} $(C_2H_5)_4NClO_4$	旋转铂电极和旋转石墨电极	+1.73	−2.70	Ag/DMSO

续表

被支持电解质	工作电极	阳极界限 E/V	阴极界限 E/V	参比电极
0.1mol・L^{-1} $(C_2H_5)_4NNO_3$	滴汞电极	−0.20	−2.74	SCE
0.1mol・L^{-1} $(CH_3)_4NCl$	旋转铂和石墨电极	+1.15	−2.80	Ag/DMSO
0.1mol・L^{-1} KBF_4	旋转铂和石墨电极	+1.73	−2.70	Ag/DMSO
0.1mol・L^{-1} $KClO_4$	滴汞电极	+0.50	−1.81	汞池
0.1mol・L^{-1} $KClO_4$	滴汞电极	+0.20	−1.84	SCE
0.1mol・L^{-1} $KClO_4$	旋转铂和石墨电极	+1.73	−2.70	Ag/DMSO
0.1mol・L^{-1} $KClO_4$・H_2O	滴汞电极	+0.40	−1.81	汞池
1.0mol・L^{-1} $KClO_4$	滴汞电极	+0.20	−1.84	SCE
0.1mol・L^{-1} KI	滴汞电极	+0.10	−1.40	汞池
0.1mol・L^{-1} KI-H_2O	滴汞电极	0.00	−1.40	汞池
0.1mol・L^{-1} KNO_3	旋转铂和石墨电极	+1.73	−2.70	Ag/DMSO
0.1mol・L^{-1} $K_2S_2O_3$	旋转铂和石墨电极	+1.73	−2.70	Ag/DMSO
0.1mol・L^{-1} LiCl	旋转铂和石墨电极	+1.15	−3.05	Ag/DMSO
0.1mol・L^{-1} LiCl	滴汞电极	−0.21	−2.77	SCE
0.1mol・L^{-1} $LiClO_4$	旋转铂和石墨电极	+1.73	−3.05	Ag/DMSO
0.001mol・L^{-1} HOAc	滴汞电极	−0.10	−1.96	SCE
0.1mol・L^{-1} $NaClO_4$	滴汞电极	+0.25	−1.90	SCE
0.1mol・L^{-1} $NaClO_4$	旋转铂电极	+0.70	−1.85	SCE
0.1mol・L^{-1} $NaClO_4$	旋转汞池电极	+0.30	−1.90	SCE
0.1mol・L^{-1} $NaClO_4$	旋转铂和石墨电极	+1.73	−2.45	Ag/DMSO
0.1mol・L^{-1} $NaNO_3$	滴汞电极	+0.31	−1.85	SCE

表 7-68 无机物在 1,4-二噁烷-水中的极谱特性

被测定物质	c/mmol・L^{-1}	支持电解质	$E_{1/2}$/V	参比电极	温度/℃	$\varphi_{(1,4-二噁烷)}$/%
H_6TeO_4	0.5	0.1mol・L^{-1} NaOH	−1.57	—	—	10
			−1.535			20
			−1.516			30
			−1.495			40
K_2CrO_4	1.0	0.1mol・L^{-1} NaOH	−1.215	—	—	10
			−1.23			20
			−1.215			30
			−1.22			40
			−1.187			50
			−1.155			60
$Co(C_5H_5)_2$	0.4	0.1mol・L^{-1} $NaClO_4$，pH5	−1.19	SCE	25	10
			−1.17			20
			−1.14			30
			−1.11			40
			−1.08			50
			−1.04			60
			−1.00			70
			−0.97			80
$Fe(C_5H_5)_2$	0.5	0.2mol・L^{-1} $LiClO_4$	+0.14	SCE	25	10
			+0.16			20
			+0.17			30
			+0.20			40
			+0.21			50
			+0.25			60

参 考 文 献

1 高小霞等编著. 电分析化学导论. 北京：科学出版社，1986：317

2 高鸿，张祖训著. 极谱电流理论. 北京：科学出版社，1986：64

3 Meites L，Handbook of Analytical Chemistry. Ist Edition，New York：Megraw-Hill Book Com. INC. 1963：5～46，5～100

4 Zuman P，Organic Polarographic Analysis. Oxford. Headington Hill Hall，1964：83

5 Meites L. Zuman P. Electrochemical Data. Port I，New York：John Wiley & Sons 1978

6 Dobos D. Electrochemical Data. New York：Elsevier Scientific Publishing Company，1975

7 Janz G E. Nonaqueous Electrolytes Handbook. vol 2. New York，1973：465

8 Thomas R K. Talanta，1972；19：989

9 曾纪瑛. 分析化学，1975；3 (1)：23

10 海洛夫斯基等著，汪尔康译. 极谱学基础. 北京：科学出版社，1966：436

第八章　极谱催化波

第一节　平行催化波及其应用

在极谱电流中，当电流的大小不是取决于去极剂扩散的速度或电极过程的速度，而是取决于伴随电极过程的化学反应的速度时，此电流总称为动力电流[1]。若去极剂的电极反应与反应产物的化学反应平行着进行，这种动力波称为（平行）催化波。由于化学反应再生去极剂又在电极上还原，形成了循环，使得电流比去极剂的扩散电流大得多，从而提高了测定的灵敏度。表 8-1 列出了元素的极谱平行催化波及其应用。

表 8-1　元素的极谱平行催化波及其应用[1~3]

元素	底液体系	峰电位/V (vs. SCE)	灵敏度	应用对象和分离干扰元素的方法
As	Mo(Ⅵ)-杏仁酸-$NaClO_3$-H_2SO_4	−0.3	$(3.1\times10^{-4}\sim7.7\times10^{-3})$ $\mu g\cdot ml^{-1}$	湖水。将水中As(Ⅲ)用KIO_3氧化为As(Ⅴ)后，与$(NH_4)_2MoO_4$形成杂多酸，萃取(正丁醇：氯仿：丙酮体积比为3：7：3)，用$1mol\cdot L^{-1}NaOH$反萃取后测Mo的催化波
Co	丁二肟-盐酸羟胺-氰化钠-柠檬酸铵，pH10	−1.2	0.1μg	用于矿石中钴的测定
	$1.5mol\cdot L^{-1}NH_4Cl$-$NH_3\cdot H_2O$-$0.12mol\cdot L^{-1}NaNO_2$-$8\times10^{-7}mol\cdot L^{-1}$邻菲罗啉，pH9.2	−0.8	$3\times(10^{-9}\sim10^{-7})$ $mol\cdot L^{-1}$	MoO_3和WO_3光谱标样
Cr	$NaNO_2$-乙二胺-NaCl-NH_4Cl		$10^{-11}mol\cdot L^{-1}$	海水、河水
	$0.001mol\cdot L^{-1}$ α,α'-联吡啶-$0.2mol\cdot L^{-1}NH_4Cl$-$0.4mol\cdot L^{-1}NH_4OH$有NO_2^-，pH=9~10	−1.27	$(0.01\sim0.11)$ $g\cdot ml^{-1}$	岩矿
	$5\times10^{-6}mol\cdot L^{-1}\alpha,\alpha'$-联吡啶-$0.15mol\cdot L^{-1}NaNO_2$-$0.15mol\cdot L^{-1}NH_4OH$-$NH_4Cl$，pH9	−1.2	$(10^{-8}\sim10^{-10})$ $mol\cdot L^{-1}$	天然水，纯试剂
	$0.04mol\cdot L^{-1}NH_4Cl$-$0.8mol\cdot L^{-1}NH_4OH$-$0.03mol\cdot L^{-1}NaNO_2$	−1.4	$(0.0004\sim0.1)$ $\mu g\cdot ml^{-1}$	
	$0.002mol\cdot L^{-1}$乙二胺-$0.12mol\cdot L^{-1}NaNO_2$-EDTA，pH=8.5~10	−1.83	$(0.001\sim0.008)$ $\mu g\cdot ml^{-1}$	底泥，废水，天然水
	$1\times10^{-4}mol\cdot L^{-1}$4-氨基安替比啉-$0.2mol\cdot L^{-1}NaNO_2$-pH9的氨性缓冲液	−1.30	$(6\times10^{-9}\sim8\times10^{-8})$ $g\cdot ml^{-1}$	废水，茶叶
Fe	$0.1mol\cdot L^{-1}NaOH$-$2\times10^{-5}mol\cdot L^{-1}$三乙醇胺-$4\times10^{-4}mol\cdot L^{-1}H_2O_2$	−1.04	(2×10^{-7}) $mol\cdot L^{-1}$	超纯盐酸和二氧化硅

续表

元素	底液体系	峰电位/V (vs. SCE)	灵敏度	应用对象和分离干扰元素的方法
Ge	$2.0\times10^{-5}mol\cdot L^{-1}$茜素配位腙-0.016mol·$L^{-1}$ $VOSO_4$-EDTA	−0.6	$1.0\times10^{-8}mol\cdot L^{-1}$	
In	0.02mol·L^{-1}V(Ⅳ)-0.8 mol·L^{-1} KI-0.4%KCNS-0.2%抗坏血酸-0.1mol·L^{-1}HCl	−0.60	(0.002~0.8) μg·ml^{-1}	岩石，矿石 用乙酸丁酯萃取
Mn	0.4mol·L^{-1}NaOH-2% EDTA-0.03mol·$L^{-1}$$KIO_4$	−1.72	$10^{-5}mol\cdot L^{-1}$	
Mo(Ⅵ)	H_2SO_4-苯羟乙酸(或二苯羟乙酸)-$KClO_3$	−0.35	(0.0002~0.04) μg·ml^{-1}	地质物料、钢铁、水、生物样品中钼的测定
	0.07mol·L^{-1} H_2SO_4-0.02mol·L^{-1}酒石酸钾-0.14mol·$L^{-1}$$KClO_3$	−0.24	$8\times10^{-8}mol\cdot L^{-1}$	矿石中钼的测定
	0.72mol·$L^{-1}$$H_2SO_4$-5% $NaNO_3$-6%$FeSO_4$-0.0012%溴代十六烷基三甲胺	−0.85	(0.08~4.0) μg·ml^{-1}	矿石试样
	H_2SO_4-苯羟乙酸-柠檬酸-硫酸肼-$KClO_3$	(−0.25)	(0.001~0.5) μg·ml^{-1}	含Cu、Fe高的试样
	乙酸缓冲液(pH5)-0.05mol·L^{-1} $NaBrO_3$-0.09mol·L^{-1}邻苯二酚	−0.42	(10^{-9}~10^{-7}) mol·L^{-1}	湖水、人参、花根
	H_2SO_4-苯羟乙酸-$KClO_3$-辛可宁	−0.75	0.002μg·ml^{-1}	
	$4\times10^{-4}mol\cdot L^{-1}$PAR-0.64mol·$L^{-1}$ $NaClO_3$-0.008mol·$L^{-1}$$H_2SO_4$ pH1.7±0.1[4]	−0.45	(0.5~50) ng·g^{-1}	矿样
Nb	0.08mol·L^{-1}苦杏仁酸-0.55mol·L^{-1} $NaClO_3$-0.05mol·L^{-1}四甲基溴化铵	−1.32	$10^{-8}mol\cdot L^{-1}$	矿石中铌的测定 当矿石中Nb_2O_5高于0.01%可不经分离直接测定，低于0.01%，则采用二氧化锰共沉淀分离
	0.3mol·L^{-1} $KClO_3$-0.0012mol·L^{-1}二苯基乙醇酸-0.016mol·L^{-1}四甲基溴化铵，pH=2.2±0.1	(0.85)	(0.0005~0.x)%Nb_2O_5	矿石，沉淀分离
Os	H_2O_2-酸性缓冲液	+0.25	$10^{-7}mol\cdot L^{-1}$	测定的是OsO_4
P	0.34mol·L^{-1} H_2SO_4-0.09mol·L^{-1}苦杏仁酸-2.3%$NaClO_3$		(0.00045~0.009) μg·ml^{-1}	天然水、多晶硅中磷的测定 使磷酸根与钼酸铵生成磷钼杂多酸，用乙酸正丁酯萃取，用0.75mol·$L^{-1}$$NH_3\cdot H_2O$反萃取后，测钼催化波间接测磷
	$HClO_4$-$NaNO_3$			人发 如上述萃取分离后测钼催化波
Pb	0.04mol·L^{-1}HCl-0.5% KI-0.1%盐酸羟胺-0.01mol·L^{-1} V(Ⅳ)	−0.48	(0.002~0.1) μg·ml^{-1}	地质化学探矿样品
Re	3.6mol·L^{-1} H_2SO_4-0.035mol·L^{-1}苯羟乙酸-0.06%$KClO_3$	−0.75 (vs. 汞池电极)	$5\times(10^{-7}$~$10^{-6})mol\cdot L^{-1}$	

续表

元素	底液体系	峰电位/V (vs. SCE)	灵敏度	应用对象和分离干扰元素的方法
Re	H_2SO_4-Na_2SO_4-抗坏血酸-硫酸肼（或硫酸羟胺）-0.2μg·ml^{-1}Te（Ⅳ）	−0.90（vs. Ag电极）	(0.04～0.4) μg·ml^{-1}	矿石，MgO半熔浸取取清液 Re在羟胺或肼存在下催化Te还原波
	(8～10)mol·$L^{-1}$$HClO_4$	−0.25	(5×10^{-8}～6×10^{-5}) mol·L^{-1}	Re的歧化反应平行催化波
Ru	pH>9的Britton-Robinson缓冲液-0.3mol·L^{-1}盐酸羟胺	−0.7	5×(10^{-7}～10^{-4})mol·L^{-1}	
Se	0.75mol·L^{-1} NH_4Cl-2.2mol·L^{-1} NH_3·H_2O-0.17mol·L^{-1} KIO_4-0.002mol·L^{-1} EDTA-0.01%动物胶	−0.58	10^{-6}～10^{-8}检测限0.2 ng·ml^{-1}	粗铅、钢铁矿石、工业污水、表面水、植物中微量Se的测定
	NH_4Cl-NH_3·H_2O-EDTA-KIO_3[5]		(0.5～5) ng·ml^{-1} 检测限为1ng·ml^{-1}	蔬菜、谷物样品
Sn	HCl-NH_4Cl（或NaCl）-V(Ⅳ)	−0.50	(10^{-6}～10^{-8}) mol·L^{-1} (0.02～1.2) μg·ml^{-1}	纯金属、合金、矿石
	HCl-NaBr-V(Ⅳ)-抗坏血酸	−0.23（vs. Ag电极）	(0.004～0.06) μg·ml^{-1}	化学探矿样品
	HCl-KI-V(Ⅳ)-KSCN	−0.3	(0.0004～0.2) μg·ml^{-1}	化学探矿样品
	HCl-KI-V(Ⅳ)-抗坏血酸	−0.2	(0～0.4)及(0～0.8) μg·ml^{-1}有线性	矿石样品
	H_2SO_4-NaBr-V（Ⅳ）-抗坏血酸		0.000x%	方铅矿中Sn的测定铍共沉淀分离
Te	NaCl-H_2SO_4-盐酸羟胺-聚乙烯醇-Re（Ⅶ）	−0.6	(0.001～0.01) μg/5ml 检测限0.0002μg·ml^{-1}	化学探矿样品，矿样砷共沉淀分离
	H_2SO_4-NaCl-$CuSO_4$-盐酸羟胺		3.2×10^{-8}mol·L^{-1}	矿石中碲的分析
Ti	0.4mol·L^{-1} H_2SO_4-0.1mol·L^{-1} $H_2C_2O_4$-0.15mol·L^{-1} $KClO_3$-1.5mol·L^{-1} $(NH_4)_2SO_4$	−0.32	(5×10^{-7}～8×10^{-6}) mol·L^{-1}	纯硅中钛的测定
	0.45mol·L^{-1} H_2SO_4-0.008mol·L^{-1} $H_2C_2O_4$-0.033mol·L^{-1}苯羟乙酸-0.094mol·L^{-1} $NaClO_3$-0.3mol·L^{-1} $(NH_4)_2SO_4$		(0.025～0.6) μg·ml^{-1} 检测限10^{-9}mol·L^{-1}	岩矿，高纯物，合金中钛的测定
	0.1mol·L^{-1} $H_2C_2O_4$-0.1mol·$L^{-1}$$KClO_3$-0.1mol·$L^{-1}$ $(NH_4)_2SO_4$-0.3mol·$L^{-1}$$H_2SO_4$-0.04mgFe/ml	−0.34	(2×10^{-8}～8×10^{-6}) mol·L^{-1}	矿石样品
	pH=3.5～5.0的NaOAc-HOAc缓冲液-EDTA-$KBrO_3$	−0.40	(0.02～0.2) μg·ml^{-1}	地质试样、粮食试样
	0.2%$KBrO_3$-0.2%EDTA-1%H_3PO_4-0.2mol·L^{-1} NaOAc，pH4.0±0.2	−0.6	(0.002～0.3) μg·ml^{-1}	钢铁中Ti的测定 用甲基异丁酮萃取分离干扰元素
	B-R缓冲液（pH3.4）-1mmol·L^{-1}EDTA-5mmol·$L^{-1}$$KBrO_3$	−0.2	(10^{-8}～10^{-7}) mol·L^{-1}	复写纸、碳素钢中痕量钛的测定

续表

元素	底液体系	峰电位/V (vs. SCE)	灵敏度	应用对象和分离干扰元素的方法
Ti	8×10^{-5}mol·L^{-1}PAR-0.004%H_2O_2-0.025mol·L^{-1} $NaBrO_3$-0.0064mol·$L^{-1}$$H_2SO_4$[6]	−0.20	(0.2～28) ng·ml^{-1}	铝合金，钢样
V	1×10^{-4}mol·L^{-1}PAR-0.8mol·L^{-1} $NaClO_3$-0.004mol·L^{-1} H_2SO_4，pH2.1±0.1[7]	−0.10	(1～400) ng·ml^{-1}	化学探矿样品
	5.7×10^{-5}mol·L^{-1}5-Br-PADAP-0.6mol·L^{-1} $NaClO_3$-0.04mol·$L^{-1}$$H_2SO_4$-0.35×$10^{-2}$mol·$L^{-1}$$H_2O_2$-0.003mol·$L^{-1}$ NaCl-0.01%CyDTA[8]		(5.5×10^{-8}～2.2×10^{-6}) mol·L^{-1}	地球化学标准分析样品
	3%苦杏仁酸-1.2% $KClO_3$	−1.01	10^{-3}μg·ml^{-1}	用于矿物原料中钒的测定
	0.0025 mol·L^{-1}苦杏仁酸-0.4mol·$L^{-1}$$NaClO_3$，pH2.7	−0.23	3×(10^{-7}～10^{-5}) mol·L^{-1}	
W	H_2SO_4-苯羟乙酸-辛可宁-$KClO_3$	−0.8	(0.04～0.6) μg·ml^{-1}	矿石中钨的测定
	H_2SO_4-苯羟乙酸-二苯胍-$NaClO_3$	−0.6	(0.002～0.12) μg·ml^{-1}	化学探矿样品中钨的测定
	H_2SO_4-二苯羟乙酸-Na-ClO_3-溴化十六烷基三甲铵	−1.05 (vs. 镀汞银片电极)	(5～36) ng·ml^{-1}	化学探矿样品中钨的测定
Yb	0.01mol·L^{-1} NH_4Cl-0.05mol·L^{-1} KNO_2（或0.0005mol·$L^{-1}$$NaNO_2$）-0.001mol·$L^{-1}$ KI-0.02%聚乙烯醇	$E_{1/2}$−1.35～−1.47	5×10^{-8}mol·L^{-1}（检测限）(10^{-7}～10^{-6}) mol·L^{-1}	稀土总量
	0.1mol·L^{-1} NH_4Cl-0.002%$NaNO_2$ pH5	$E_{1/2}$−1.45	(0.1～1.5) μg·ml^{-1}	矿石样品
	0.1mol·L^{-1} NH_4Cl-0.02mol·$L^{-1}$$KNO_3$ (pH5)-0.02%聚乙烯醇-0.001mol·L^{-1}四乙基氯化铵	$E_{1/2}$−1.52	(0.1～1.2) μg·ml^{-1}	矿石样品
NO_3^-，NO_2	0.1mol·L^{-1} HOAc-NaOAc (pH6.0) -0.0002 mol·L^{-1}Yb (Ⅲ)	−1.41 (NO_3^-) −1.34 (NO_2^-)	(2×10^{-5}～1.4) mol·L^{-1}	

第二节　氢催化波及其应用

某些物质在酸性溶液或缓冲溶液中能使氢的超电压降低，使氢离子在比正常氢波较正的电位上还原，形成氢的催化波。溶液中“某些物质”称氢催化波的催化剂。按氢催化波发生的机理可分为两类。

一、氢催化波种类

① 去极剂还原在汞表面形成具有催化活性的原子团，催化氢离子放电，产生氢的催化波。

② 有机化合物或金属络合物的氢催化波。某些有机化合物或金属络合物的分子中含有能与H^+相结合的基团，这些化合物与溶液中的质子给予体作用，产生质子化的反应产物，这些

产物具有催化活性并吸附在电极表面，催化氢离子放电，产生氢催化波。

二、氢催化波的应用

表 8-2 氢催化波的应用

元素	底液体系	峰电位/V (vs. SCE)	灵敏度	应用对象和分离干扰元素的方法
As (Ⅲ)	Na_2SO_4-酒石酸-Co^{2+}-0.004%动物胶	−0.9	检测限 2.0μg·ml^{-1}	矿石中痕量砷的测定
	pH2.2，0.02mol·L^{-1} KSCN-0.3%二乙基二硫代甲酸钠-0.048mol·L^{-1} PO_4^{3-}[9]	−1.27	检测限 0.01μg·ml^{-1} (0.5～8) μg/50ml	矿样、冶金分析砷以 AsH_3 与干扰元素分离
	0.1mol·L^{-1} KSCN-0.00015mol·L^{-1}Co(Ⅱ)-0.6%抗坏血酸	−1.1 (vs. Ag 电极)	(10^{-8}～10^{-6}) g·ml^{-1}	天然水、污水中砷的测定
As (Ⅴ)	0.1mol·L^{-1} H_2SO_4-0.34mol·L^{-1} Na_2SO_4-0.13mol·L^{-1}Co(Ⅱ)-2%酒石酸-0.6%抗坏血酸-2.5%KI-0.004%动物胶	−0.5 (vs. Ag (Hg) 电极)	(0.01～2) μg·ml^{-1}	矿石样品
Co (Ⅱ)	pH9 的氨性缓冲液-柠檬酸铵-丁二肟-盐酸羟氨	−1.2	(0～0.08) μg·ml^{-1}	标准分析样品 氯化物
	pH=7～8 的 NH_4Cl-$NaNO_2$-丁二肟-0.001%聚乙烯醇	−1.13～−1.2	(10^{-8}～10^{-10}) mol·L^{-1}	岩矿，岩生物组织
	吡啶-HCl-丁二酮肟-$NaNO_2$-甲基纤维素	−0.96	(0.4～400) ng·ml^{-1}	铬铁矿，超基性岩，碱熔水浸取沉淀
	25ml 中加 10%盐酸羟氨 3ml，1%丁二肟 0.5ml，用氨水调 pH9，加 0.2%动物胶 0.1ml	−1.02	(0.8～40) ng·ml^{-1}	岩矿样品
	丁二酮肟-$NaNO_2$-盐酸羟氨-NH_4Cl，pH = 7.7 ± 0.1[10]	−1.17	(4.2×10^{-11}～1.6×10^{-8}) mol·L^{-1}	超纯四氯化硅，天然水中痕量钴的测定
	二氮菲-硫脲-丁醇氨-Na_2SO_3，pH=8.1～8.6[10]	−1.62	(2×10^{-4}～4×10^{-8}) mol·L^{-1}	矿石，纯铁，天然水中痕量钴的测定
	盐酸羟胺-5-Cl-PADAB，pH9	−1.0 (vs. Ag (Hg) 电极)	(0.001～1.2) μg·ml^{-1}	矿石样品
	6mol·L^{-1} NH_3·H_2O-1mol·$L^{-1}$$NH_4Cl$-0.007mol·$L^{-1}$$K_3[Fe(CN)_6]$-0.125mol·$L^{-1}$吡啶	−0.75	0.1mg·ml^{-1}	能测定含 0.001%Co 的矿石
CN^-	0.2% 乙醇胺-1.2% Na_2SO_3-10^{-6}mol·L^{-1}2,2′-联吡啶-3.0×10^{-6}mol·L^{-1} $CoSO_4$-KCl	−1.20	(10^{-7}～2.0×10^{-8}) mol·L^{-1}	地下水 蒸馏 HCN 用 0.05mol·L^{-1}NaOH 吸收与干扰元素分离
Ir	0.07mol·L^{-1} 硫脲-0.2mol·L^{-1}KI-2mol·L^{-1} HCl	−0.1 (vs. 石墨电极)	(10^{-6}～5×10^{-8}) mol·L^{-1}	矿石样品 离子交换分离干扰元素
	5.0×10^{-5}mol·L^{-1}硫脲-0.2mol·L^{-1}KI-0.6mol·L^{-1}HCl-0.03%抗坏血酸		5×(10^{-10}～10^{-11}) mol·L^{-1}	
	1.5mol·L^{-1}HCl-5.0×10^{-5}mol·L^{-1}硫脲-0.2mol·L^{-1}KI-4.5μg/10mlTe(Ⅳ)	−0.5	(5.0×10^{-5}～1.0×10^{-3}) mol·L^{-1}	矿石样品 火试金法湿法富集后测定

续表

元素	底液体系	峰电位/V (vs. SCE)	灵敏度	应用对象和分离干扰元素的方法
Ir	$1.0\times10^{-2}mol\cdot L^{-1}$半胱氨酸-1.2$mol\cdot L^{-1}HCl$		(0.002～2) $\mu g\cdot ml^{-1}$	二次合金 离子交换分离干扰元素
Nb (Ⅴ)	5%H_2SO_4-0.6%酒石酸-0.08%抗坏血酸-2%KSCN-0.002%聚乙烯醇	−1.25	(0.001～0.04) $\mu g\cdot ml^{-1}$	矿石样品
Ni	1%HCl-0.8%抗坏血酸-0.8%吡啶-0.2%KSCN[11]	−0.75	0.02$\mu g\cdot ml^{-1}$	金属铜中微量镍的测定
	甘氨酸-$Na_2B_4O_7\cdot10H_2O$-NaOH，pH10	−1.18	$6\times10^{-4}mol\cdot L^{-1}$	
Os	0.75$mol\cdot L^{-1}H_2SO_4$-$5\times10^{-5}mol\cdot L^{-1}$硫脲-0.1$mol\cdot L^{-1}$KI-5$\mu g$/10mlTe（Ⅳ）	−1.10	(0.0005～0.004) $\mu g\cdot ml^{-1}$	铜镍矿，铬铁矿 蒸馏分离
Pb (Ⅱ)	0.24$mol\cdot L^{-1}$HCl-0.4%抗坏血酸-0.2%KI	−0.49	0.008$\mu g\cdot ml^{-1}$	
Pd (Ⅱ)	α-巯基β-萘并噻唑，pH4.6的醋酸缓冲液		0.0025$\mu g\cdot ml^{-1}$	
Pt	0.16$mol\cdot L^{-1}$酒石酸-酒石酸钾钠-0.02$mol\cdot L^{-1}$邻苯二胺	−1.10	(0.0005～0.01) $\mu g\cdot ml^{-1}$	矿石样品 DDO-丙酮萃取分离干扰元素
	0.2%柠檬酸三铵-0.5$mol\cdot L^{-1}$ H_2SO_4-0.004$mol\cdot L^{-1}$ $(CH_2)_6N_4$	−0.93～−0.95	(0.05～40) $ng\cdot ml^{-1}$	各种矿石样品
Re	2.2$mol\cdot L^{-1}$ H_2SO_4-0.005$mol\cdot L^{-1}$甲醛-0.0016$mol\cdot L^{-1}$ $CuSO_4$-5μg/10mlTe（Ⅳ）	−1.20	(0.001～0.015) $\mu g\cdot ml^{-1}$	矿石样品 MgO+CaO半熔浸出取清液测定
Rh	4$mol\cdot L^{-1}H_2SO_4$	−1.86(vs.石墨电极)	(0.0025～0.1) $\mu g\cdot ml^{-1}$	矿石样品 离子交换或萃取分离干扰元素
	0.5$mol\cdot L^{-1}$ HOAc-NaOAc-0.03$mol\cdot L^{-1}$邻苯二胺-0.03%EDTA，pH4.7	−1.45（vs. Ag电极）	(0.0002～0.0001)，(0.001～0.007) $\mu g\cdot ml^{-1}$	矿石样品 火试金法
Rh	0.2$mol\cdot L^{-1}$ HOAc-0.2$mol\cdot L^{-1}$ NaOAc-0.01$mol\cdot L^{-1}(CH_2)_6N_4^-$，少量$NaHCO_3$	−1.32～−1.38	$10^{-10}mol\cdot L^{-1}$（检测限）	矿石样品 火试金法或湿法共沉淀分离干扰元素
	1.5$mol\cdot L^{-1}$ HCl-0.001$mol\cdot L^{-1}$ $(CH_2)_6N_4$	−0.9	$5\times10^{-6}\mu g\cdot ml^{-1}$	矿石样品
	1$mol\cdot L^{-1}$ H_2SO_4-1%NH_4Cl-0.002$mol\cdot L^{-1}$甲醛	−1.05	(0.001～0.02) $ng\cdot ml^{-1}$	铂片、铂丝中痕量Rh的测定 TBP-CCl_4萃取分离
	0.16$mol\cdot L^{-1}$ NaCl-0.2$mol\cdot L^{-1}$ HOAc-NaOAc-$10^{-3}mol\cdot L^{-1}$氨基硫脲	−1.35	$4\times10^{-7}mol\cdot L^{-1}$（检测限）	
Sb (Ⅱ)	0.4$mol\cdot L^{-1}Na_2SO_4$ (pH=2)-$10^{-4}mol\cdot L^{-1}$ $CoSO_4$-$10^{-6}mol\cdot L^{-1}$As(Ⅱ)	−1.35	$(10^{-7}～10^{-6})mol\cdot L^{-1}$	
	2$mol\cdot L^{-1}$HCl-$10^{-3}mol\cdot L^{-1}$ $CoCl_2$-$10^{-4}mol\cdot L^{-1}$ $(C_4H_9)NBr$			

续表

元素	底液体系	峰电位/V (vs. SCE)	灵敏度	应用对象和分离干扰元素的方法
Te	H_2SO_4-$(NH_4)_2SO_4$-3,3-二氨基联苯胺	−0.84	(0.01～0.2) μg·ml^{-1}	矿石样品
	1.6mol·$L^{-1}$$H_2SO_4$-5.3×$10^{-5}$ mol·L^{-1} Re(Ⅵ)-0.0016mol·L^{-1} $CuSO_4$-0.004mol·L^{-1} $FeCl_3$-10%NaCl	−1.10	$w=10^{-8}$(检测限)	岩矿样品
W(Ⅵ)	HCl-KCl	−1.3	(10^{-6}～10^{-7}) mol·L^{-1}	
	0.05mol·L^{-1} H_2SO_4-0.1mol·L^{-1} Na_2SO_4-1×10^{-5}mol·L^{-1}二苯羟乙酸[含(1～2)mgAl]	−0.90	(0.1～2.5)ng·ml^{-1}	岩石，土壤样品
	0.03～0.05mol·L^{-1}HCl-1.5×10^{-4}～3×10^{-4}mol·L^{-1}二苯羟乙酸	−1.18	5×10^{-12}mol·L^{-1}(检测限)	海水，淡水
Zn	pH5 的 0.1mol·L^{-1} HOAc-0.2mol·L^{-1} NaOAc-4×10^{-5}mol·L^{-1} α,α′-联吡啶-0.8%KF	−1.10	(0.004～1) μg·ml^{-1}	铁矿石，人发，蜂蜜等微量锌的测定

第三节　络合吸附波及其应用

络合吸附波是一类具有吸附性质的金属络合物的极谱波，由于吸附既起到了富集去极剂的作用，又起到了催化加速电极过程的作用，从而提高了极谱分析的灵敏度。广义的金属络合物催化波包括催化前波、配位体催化波和络合吸附波等，但他们的共同点是络合和吸附，所以称它为络合吸附波。表 8-3 列出了络合吸附波的应用。

表 8-3　络合吸附波的应用[1～3,12]

元素	底液体系	峰电位①/V	灵敏度	应用和分离干扰元素的方法
Al	0.2mol·L^{-1}KCl-8mmol·L^{-1}红氨酸-0.01%动物胶(pH=3.9～4.4)	−0.66	5×10^{-5}mol·L^{-1}	
	茜素 S-三乙醇氨，pH7.6 加少量 Na_2SO_3	−0.78	(0.0005～0.025)μg·ml^{-1}	水，纯 SiO_2
	0.15mol·L^{-1}硫酸铵-铜铁试剂 (Cup)，pH4.5	−1.31	(7.4×10^{-7}～7.4×10^{-6}) mol·L^{-1}	标准钢样 强碱分离
	3.5×10^{-5}mol·L^{-1}邻苯二酚紫-NH_4OAc，pH4.7	−0.85	(1×10^{-6}～1.2×10^{-5}) mol·L^{-1}	
	HOAc-NaOAc (pH6.0)-铍试剂Ⅱ	−0.65	(0～0.4)μg·$ml^{-1}$$10^{-9}$ mol·L^{-1}	水，纯物质中微量铝的测定
	pH7.6，茜素 s-三乙醇胺-Na_2SO_3	−0.78	0.0005μg·ml^{-1}	人发中微量铝的测定
As(Ⅲ)	0.2mol·$L^{-1}$$NH_4I$-2mol·$L^{-1}$ H_2SO_4-5μg·ml^{-1} Te(Ⅳ)-0.001%动物胶	−0.6	(0.001～1.3)μg·ml^{-1}	矿石，水样等 Na_2S 沉淀取清液测砷
	2mol·$L^{-1}$$H_2SO_4$-5μg·$ml^{-1}$Te(Ⅳ)-0.2mol·$L^{-1}$ KI-0.01%动物胶-0.01mol·L^{-1}EDTA	−0.6	(0.04～1.4)μg·ml^{-1}	锌精矿、铜精矿中砷的测定

续表

元素	底 液 体 系	峰电位①/V	灵 敏 度	应用和分离干扰元素的方法
As (Ⅲ)	1.0mol·L^{-1} H_2SO_4-0.001mol·L^{-1}四乙基碘化铵-0.5%抗坏血酸-25μg/10mLTe(Ⅳ)	−0.45	(0.01～1)μg·ml^{-1}	化学探矿样品
Au	2mol·L^{-1} HCl-0.00003mol·L^{-1}对二甲氨基亚苄基罗丹宁	−0.91	(0.008～0.8)μg·ml^{-1}	
	1mol·L^{-1} $HClO_4$-0.000025mol·L^{-1}玫瑰红银试剂-0.1%盐酸羟胺-0.005mol·L^{-1}柠檬酸	−0.91	(0.01～1.5)μg·ml^{-1}	矿石样品 泡沫塑料和巯基棉富集分离
	苯基硫脲，pH＝1.6～4.0		5×10^{-8}mol·L^{-1}	
	0.1mol·L^{-1} H_3PO_4-KH_2PO_4(pH2.2)-0.1mol·L^{-1} KCl-0.001mol·L^{-1} DCTA-7.5×10^{-5} mol·L^{-1}苯基硫脲	0.3	(5×10^{-8}～3×10^{-6}) mol·L^{-1}	矿石中微量金的测定
B	pH4.3的HOAc-NaOAc缓冲液-0.0065%铍试剂Ⅱ-1%EDTA	−0.53(试剂−0.49 V有波)	(0.0025～0.5)μg·ml^{-1}	岩石，土壤样品 沉淀分离
	pH＝4.0～4.5，1.2×10^{-4}mol·L^{-1}铍试剂Ⅲ	−0.45	0.002μg·ml^{-1}	
	HOAc-NH_4OAc(pH3.7)-0.004%铍试剂Ⅱ-0.006% SDS	−0.52	0.0005μg·ml^{-1}	
Ba (Ⅱ)	2%乙二胺-2.5×10^{-5} mol·L^{-1} Ca(Ⅱ)-1.6×10^{-4}mol·L^{-1}茜素络合剂	−0.55	(5×10^{-8}～2.5×10^{-6}) mol·L^{-1}	
	0.15mol·L^{-1} KOH-3.0×10^{-5}mol·L^{-1}百里酚酞配位腙(TPX)	−0.86	7.5×10^{-7}mol·L^{-1}	
Be (Ⅱ)	0.4mol·$L^{-1}$$NH_3$·$H_2O$-$NH_4Cl$-$3\times10^{-3}$ mol·L^{-1} Co^{2+}-2×10^{-6}mol·L^{-1}8-羟基喹啉	−1.5		
	4%EDTA-0.8mol·L^{-1} NH_3·H_2O-0.5mol·L^{-1} NH_4Cl-0.002%铍试剂(Ⅲ)	−0.80(试剂−0.67 V有波)	(0.001～0.6)μg·ml^{-1}BeO	矿石样，化学探矿样品，水样用活性炭富集
	0.015%抗坏血酸-1% EDTA-1%NH_3-0.6mol·$L^{-1}$$NH_4Cl$-0.002%钍试剂I	−0.05	(0.55～0.6)μg·ml^{-1}BeO	矿石样品
	0.8mol·$L^{-1}$$NH_3$-0.4mol·$L^{-1}$ NH_4Cl-0.002%钍试剂Ⅰ-1%EDTA-2×10^{-5}%二苯胍	−0.70		污水，煤飞灰中铍的测定
Bi	0.13mol·L^{-1} HOAc-NaOAc-二甲酚橙(XO)	−0.25	(5×10^{-8}～1.5×10^{-6}) mol·L^{-1}	
	0.8mol·L^{-1}NaOH-2×10^{-5} mol·L^{-1} PAR-5%甘露醇	−0.68	(0.005～1)μg·ml^{-1}	矿石样品 铜试剂-CCl_4萃取分离
	PAR-NH_4OH-NH_4Cl		1.5×10^{-9}μg·ml^{-1}	
	25ml中含5%KOH5ml，0.05%5-Br-PADAP0.3ml，5%甘露醇3ml和1ml5% EDTA	−0.45	(0.01～1)μg·ml^{-1}	地球化学标准分析样品 阴离子交换树脂分离

续表

元素	底液体系	峰电位①/V	灵敏度	应用和分离干扰元素的方法
Bi	0.3mol·L^{-1}NaOH-7%乙醇-7×10^{-5}mol·L^{-1}5-Br-PADAP[6]	−0.58	(0.005～1.0)μmol·L^{-1}	铜合金,矿石样品
	5-Br-PADAP-试铁灵-三乙醇胺-Na_2SO_3,pH=10～12	−0.45	(0.001～0.01)μg·ml^{-1}	地球化学标准分析样品 铜铁试样-CCl_4萃取分离
	1.6×10^{-5}mol·L^{-1}试铁灵-0.5mol·L^{-1} $NaNO_3$-0.12mol·L^{-1} HOAc-NaOAc,pH6		(0.01～1)μg·ml^{-1}	生铁样 铜试剂-CCl_4萃取分离
	0.15%NaOH-0.05%酒石酸-0.014%EDTA-0.0011%胭脂红酸	−0.66	(0.02～0.46)μg·ml^{-1}	岩石中微量铋的测定
	0.8mol·L^{-1} H_2SO_4-0.4mol·L^{-1} NH_4Cl-5×10^{-5}%2,2′-联吡啶(BP)-0.2%抗坏血酸	−0.1	(0.05～0.6) μg·ml^{-1}	地球化学标准分析样品 MnO_2共沉淀分离
	2%H_2SO_4-20%NaOAc-4%酒石酸钾钠-0.075%铜铁试剂(Cup)	−0.1	(0.000x～0.0x)%	矿石样品 三氯甲烷-乙酰丙酮萃取分离
	0.7mol·L^{-1} NaOH-1.5×10^{-4}mol·L^{-1}1-(吡啶偶氮)-萘酚(PAN)	−0.52 (vs. Ag电极)	(0.002～1) μg·ml^{-1}	矿石样品 硅球-TBT萃取色层分离
	0.5mol·L^{-1}KOH-5×10^{-5}mol·L^{-1}邻苯二酚紫(PV)-5×10^{-3}mol·L^{-1} Asc	−0.79	5×10^{-8}mol·L^{-1}	
	0.01mol·L^{-1}柠檬酸铵-0.2mol·L^{-1} NH_4OH-0.0025%新铜铁试剂(N-亚硝基萘胺铵)	−0.47	(0.004～1) μg·ml^{-1}	化学探矿样品
	0.004%钛铁试剂-0.8%硫酸羟胺-0.04mol·L^{-1} NH_4OH	−0.30	(0.002～1) μg·ml^{-1}	地球化学标准分析样品 铜试剂-CCl_4萃取分离
	0.12mol·L^{-1}NaOH-4-(2-噻唑偶氮)间苯二酚[13]	−0.56	(3×10^{-8}～1×10^{-6}) mol·L^{-1}	矿石样品 铜铁试剂-CCl_4萃取分离
	0.2mol·L^{-1}氯乙酸-氯乙酸钠-桑色素,pH2.5[14]	−0.17	(8.0×10^{-8}～4.0×10^{-6}) mol·L^{-1} 5×10^{-8}mol·L^{-1}	铸铁,人发 MnO_2载体分离三价铁后测定
Ca	碱性介质中钙黄绿素	−1.15 (vs. Ag/AgCl电极)	(50～100) μgCaO	矿物岩石样品
	0.01mol·L^{-1}KOH-2×10^{-5}mol·L^{-1}茜素红S(ARS)	−0.77(试剂−0.67V有波)	(7×10^{-8}～7×10^{-5}) mol·L^{-1} 4×10^{-8}mol·L^{-1}	血清
	0.4mol·L^{-1}KOH-2×10^{-4}mol·L^{-1}铬黑T(EBT)	−0.97	(0～400)ng·ml^{-1}	水样,血清
Cd	KI-罗丹明B-四丁基溴化铵	−0.75	(0.004～0.24)μg·ml^{-1}	生物样品
	KI-$(CH_2)_6N_4$	−0.67	(0.01～1)μg·ml^{-1}	硫化矿样品 锡粒还原除铜
	硼砂(pH10)-PAR	−0.67	(0.067～0.67)μg·ml^{-1}	
	HOAc-0.5%KI-0.025%BP-0.2mg·ml^{-1} Fe(Ⅱ)-0.01%二安替比林甲烷 pH4	−0.71	(0.05～2)μg·ml^{-1}	废水

续表

元素	底液体系	峰电位①/V	灵敏度	应用和分离干扰元素的方法
Cd	0.5mol·L^{-1}NaOH-10-5四(4-三甲胺苯基)卟啉[TTAPP]-0.003%TritonX-100	−1.23	2.0×10^{-8}mol·L^{-1}	
	0.04mol·L^{-1}邻苯二甲酸氢钾-0.004mol·L^{-1}硫代氨基脲(TSC)pH4.0	−0.65	0.004μg·ml^{-1} (0.01～0.4)μg·ml^{-1}	
	0.02mol·L^{-1} HCl-0.32%抗坏血酸-2%KI-0.08%四丁基碘化铵	−0.45	(0.002～1.6)μg·ml^{-1}	化学探矿样品 乙二胺沉淀 Fe、Al、Pb
	3%HCl-0.02%四丁基溴化铵-0.8%抗坏血酸-1.6%KI	−0.75	0.008μg·ml^{-1}	
	柠檬酸三钠-Mg-乙二胺-KCNS-0.003mol·L^{-1}8-羟基喹啉	−0.94	5.0×10^{-8}mol·L^{-1}	
	1%KBr-0.005%乳酸	−0.70	(0.0006～0.1)μg·ml^{-1}	特纯锌
	HOAc-NaOAc-KI-四乙基碘化铵-抗坏血酸	−0.70	(0.02～1.6)μg·ml^{-1}	矿石样品
	0.66mol·L^{-1}KBr-0.15mol·L^{-1}KI-0.025mol·L^{-1}四乙基氯化铵,pH4	−0.35	0.03μg·ml^{-1}	化学探矿样品
	14ml 中加 HCl(1+3)0.5ml,0.5%四乙基碘化铵1ml,17%KI1ml,10%抗坏血酸1ml和1.1%聚乙烯醇0.5ml	−0.7	(0.01～1.5)μg·ml^{-1}	工业废水,天然水
	pH=3～4的1.5%苦杏仁酸-0.5%四乙基碘化铵	−0.65	(0.004～2)μg·ml^{-1}	水样
	pH4.8的HOAc-NaOAc-1-苯基-3-甲基-4-苯甲酰基-吡唑啉酮-5(PMBP)[15]	−0.67	(0.001～1.0)μg·ml^{-1}	水系沉积物 用 $SrSO_4$ 共沉淀分离铅,再用巯基棉分离其他干扰元素
	KOH-四(4-磺酸基苯基)卟啉[16]	−1.24	$(1.8\times10^{-8}\sim3.2\times10^{-6})$mol·$L^{-1}$	
Co	吡啶-氯化吡啶-丁二肟	−1.0	(0.01～4)μg·ml^{-1}	矿石样品
	0.5mol·L^{-1} NH_4OH-0.4mol·L^{-1} NH_4Cl-0.004%铜铁试剂	−1.30	(0～2)μg·ml^{-1}	
	1.5×10^{-4}mol·L^{-1}α,α′-联吡啶-0.44mol·L^{-1}硫酸羟胺-1.3mol·L^{-1}NaOH	−1.0	(0.0002～0.05)μg·ml^{-1}	高锌矿物中痕量钴的测定 高铁用乙醚萃取
	0.15mol·L^{-1} NaOH-0.5%NH_2OH·HCl-2.1×10^{-6} mol·L^{-1} 5-Br-PADAP	−0.86	$(1.7\times10^{-9}\sim3.4\times10^{-7})$mol·$L^{-1}$	标准钢样
	0.01mol·L^{-1} HOAc-NaOAc(pH4.5)-2.5×10^{-2}mol·L^{-1} NO^{2-}-3×10^{-5}mol·L^{-1}5-二Br-PADAP	−0.50	$(1\times10^{-10}\sim1\times10^{-6})$mol·$L^{-1}$$5\times10^{-11}$mol·$L^{-1}$	人发,镍盐中微量钴的测定
	0.5%NH_2OH·HCl-0.15mol·L^{-1}NaOH-2.5×10^{-6}mol·L^{-1}3.5-二Cl-PADAP[6]	−0.95	(0.5～200)ng·ml^{-1}	V_{B12},含Co分子筛

续表

元素	底液体系	峰电位①/V	灵敏度	应用和分离干扰元素的方法
Co	0.1mol・L^{-1} HOAc-0.3mol・L^{-1} NaOAc-0.02mol・L^{-1}苯基硫脲-6.0×10^{-5}mol・L^{-1}铬黑T	−0.68	(0～400)ng・ml^{-1} 0.1ng・ml^{-1}	污水，头发，维生素B_{12}中钴的测定
	NH_3-NH_4Cl-丁二酮肟		1×10^{-9}mol・L^{-1}	人发
	$NaNO_3$-NH_4Cl-α-糠偶酰二肟(α-FDO)	−0.93	0.02ng・ml^{-1}	水
	pH9.0，盐酸羟胺-5-Cl-PADAB	−1.30		
	0.016mol・L^{-1} NaOH-7.0×10^{-6}mol・L^{-1}1-(噻唑偶氮)-2,7-萘二酚[2,7-TADN]	−0.58	0.005μg・ml^{-1}	
	0.15mol・L^{-1} NaOH-2.0×10^{-6}mol・L^{-1}5-Br-$PADN_m$-0.003%Triton X-100	−0.90	5.0×10^{-10}mol・L^{-1}	
	0.01mol・L^{-1} NH_3・H_2O-0.01mol・$L^{-1}$$NH_4Cl$-安息香缩氨基硫脲(BTSC)[17]	−0.94	(2.0×10^{-8}～1.0×10^{-6})mol・L^{-1} 5.0×10^{-9}mol・L^{-1}	水样中微量钴的测定
	NH_3-NH_4Cl (pH8.9)-酸性铬蓝K[18]	−0.52	(3×10^{-8}～5.0×10^{-7})mol・L^{-1}	
Cr(Ⅱ)	0.1mol・L^{-1} NH_4Cl-0.5%NH_4OH-0.01%铜铁试剂，pH=9～10	−1.65	(0.002～0.06)μg・ml^{-1}	矿石样品 碱熔水浸取清液测定铬
	0.002mol・L^{-1}乙二胺-0.12mol・L^{-1} $NaNO_2$-EDTA，pH=8.5～10	−1.83	0.001μg・ml^{-1}	
Cu	2.0×10^{-5}mol・L^{-1} PAR-0.12mol・L^{-1}NaOH-2.5%丙三醇	−0.35	7.8×10^{-8}mol・L^{-1}	化学探矿样品
	2.0×10^{-4}%4-(2-噻唑偶氮)-间苯二酚[TAR]-3.6mol・$L^{-1}$$NH_3$・$H_2O$	−0.89	0.024μg・ml^{-1}	矿物样品
	0.3mol・L^{-1} Na_2CO_3-0.05mol・L^{-1} $NaHCO_3$-锌试剂[ZCO]	−0.78	0.001μg・ml^{-1}	
	0.01mol・L^{-1}NaOH-1.0×10^{-5}mol・L^{-1}1-(噻唑偶氮)-2,7-萘二酚-1.6%乙二胺	−0.86	1×10^{-8}mol・L^{-1}	
	0.001mol・L^{-1} NaOH-7.0×10^{-6}mol・L^{-1}5-Br-$PADN_m$	−0.50	0.001mol・L^{-1}	
	0.11mol・L^{-1} NaOH-2.5×10^{-5}mol・L^{-1}4-(2-喹啉偶氮)-1,3-二羟基萘-2.5%乙醇	−0.52和−0.79	1.0×10^{-8}mol・L^{-1}	
	1.0mol・L^{-1}KOH-10^{-5}mol・L^{-1} (4-三甲胺苯基)卟啉-抗坏血酸	−1.24	2.0×10^{-8}mol・L^{-1}	
	稀HCl-苯基硫脲-Triton X-100		2×(10^{-8}～10^{-6})mol・L^{-1}	矿石，人发，水样

续表

元素	底液体系	峰电位①/V	灵敏度	应用和分离干扰元素的方法
Cu	柠檬酸三钠-Mg-en-KCNS-0.003mol・L^{-1} 8-羟基喹啉	−0.60	5×10^{-8}mol・L^{-1}	
	HCl-乙二胺-KCNS-Na_2SO_3	−0.20	(0.001～0.1)%	纯铁,生铁样品
	0.025mol・L^{-1} HCl-0.2%乙二胺-0.1mol・L^{-1} NH_4NO_3-0.1%钛铁试剂,pH8.5	−0.4	(0.0025～0.2)μg・ml^{-1}	矿石样品
	1.5×10^{-6}mol・L^{-1}胱氨酸-0.1mol・L^{-1}氨基乙酸-0.1mol・L^{-1}酒石酸钾钠,pH9.6	−0.28	(0.002～0.4)μg・ml^{-1}	纯铝、人发中铜的测定
	HAc-$NaHCO_3$(pH6.4)-0.0008%邻苯二酚紫(pV)	−0.50	(10～20)ng・ml^{-1}	血清
	0.03mol・L^{-1} $Na_2B_4O_7$-1.0×10^{-5}mol・L^{-1}二甲酚橙	−0.32	1×10^{-7}mol・L^{-1}	发光材料
	HOAc-NaOAc(pH3.8)-2×10^{-4}mol・L^{-1}ARS-0.1%抗坏血酸	−0.11	3×10^{-8}mol・L^{-1}	单矿样
	0.025mol・$L^{-1}$$Na_2B_4O_7$-2×$10^{-4}$mol・$L^{-1}$丁二酮肟(DMG)pH9.4	−0.34	(5×10^{-8}～3×10^{-6})mol・L^{-1}	水样
	0.1mol・L^{-1} NH_3-NH_4ClpH9.4-α-糠偶酰二肟(α-FDO)	−0.49	(5×10^{-8}～1.5×10^{-6})mol・L^{-1}	
	0.01mol・L^{-1}KOH-α-安息香肟(α-BO)	−0.58	0～100ng・ml^{-1}	天然水,头发
	0.3mol・$L^{-1}$$NH_3$-0.5mol・$L^{-1}$$NH_4$Cl-1.0×$10^{-4}$mol・$L^{-1}$邻菲罗啉(phen)pH9.0	−0.74	(5.0×10^{-7}～8.0×10^{-6})mol・L^{-1}	水
	0.15mol・L^{-1} H_2SO_4-0.04%KSCN	−0.45	(0.005～0.5)%	锰矿样 $Na_2S_2O_3$沉淀分离
	NaOAc-HOAc-KSCN-EDTA	−0.36	(0.025～200)μg・ml^{-1}	水样
	0.24mol・L^{-1}HCl-0.8%KSCN-0.3%抗坏血酸-0.28%氨基乙酸	−0.50(vs. Ag电极)	(0～1)μg・ml^{-1}	标准分析试样,岩矿 $BaSO_4$共沉淀Pb
	0.5%KI-6%磺基水杨酸-0.1%抗坏血酸-1mol・L^{-1} NH_4Cl	−0.42	(0.05～1)μg・ml^{-1}	岩矿样品 NH_4OH沉淀取清液测铜
	NaOAc-HOAc-8-羟基喹啉,pH5.5		痕量	环境水样
	pH9.6的NH_3-NH_4Cl缓冲液-1-(2-喹啉偶氮)-2,7-羟萘-0.0025%Triton X-100[19]	−0.41	(8.0×10^{-10}～2.0×10^{-6})mol・L^{-1} 1.0×10^{-10}mol・L^{-1}	人发中痕量铜的测定
	0.02mol・L^{-1} HCl-$(CH_2)_6N_4$-试铁灵-氯化四苯胂[20]	−0.41	(0.0004～0.4)μg・ml^{-1}	饮用水,矿泉水,白酒,食盐,蔗糖中微量铜的测定
Dy	0.01%triton X-100-0.015%铜铁试剂-0.02mol・$L^{-1}$$NH_4$Cl,pH5		(0.005～0.035)μg・ml^{-1}	

续表

元素	底液体系	峰电位①/V	灵敏度	应用和分离干扰元素的方法
Dy	1.0×10^{-4}mol·L^{-1}茜素配位腙,pH4.4	−0.61	1.0×10^{-8}mol·L^{-1}	
Er	0.00125mol·L^{-1}溴化十六烷基三甲铵-0.02%铜铁试剂-0.05mol·$L^{-1}NH_4Cl$,pH7		(0.001～0.006)μg·ml^{-1}	
Eu	0.25mol·L^{-1} KNO_3-1.5×10^{-5}mol·L^{-1}*N*,*N'*-(2-羟基-5 磺酸苯基)-*c*-氰基甲臜	−0.73	3.0×10^{-7}mol·L^{-1}	
	0.08mol·L^{-1} HOAc-0.02mol·L^{-1} NaOAc-1.0×10^{-3}mol·L^{-1}二甲酚橙,pH4	−0.84	5.0×10^{-8}mol·L^{-1}	发光材料中微量铕的测定
	0.12mol·L^{-1}邻苯二甲酸氢钾-9.0×10^{-4}mol·L^{-1}甲基百里酚蓝,pH3.6	−0.83	5.0×10^{-8}mol·L^{-1}	
	丙酮(<0.3%水)-0.05mol·L^{-1}四甲基胺高氯酸盐-18-冠-6	+0.09		
	NH_4OAc-邻菲罗啉,pH4	−0.72	10^{-6}mol·L^{-1}	混合稀土氧化物中铕的测定
F	Ce-茜素配位腙,pH5	−0.75	0.02μg·ml^{-1}	
	Ce(或La)-茜素络合剂-HOAc-NaOAc,pH5	−0.75(试剂−0.45V有波)	(0.02～0.4)μg·ml^{-1}	土壤,环境水中微量氟的测定
Fe	pH3.0,0.007%PAR	−0.36	0.020μg·ml^{-1}	稀土,地质样品中痕量铁的测定
	2.0×10^{-6}mol·L^{-1}5-Br-PADAP-0.5mol·L^{-1} NH_3·H_2O-0.3mol·L^{-1} NH_4Cl-0.07mol·L^{-1}三乙醇胺	−0.63(试剂−0.50V有波)	2.8×10^{-8}mol·L^{-1}	水,马毛,原棉中微量铁的测定
	0.01mol·L^{-1}KOH-1%乙二胺-2×10^{-3}mol·L^{-1} *α*-安息香肟	−0.72	(0～120)ng·ml^{-1}	天然水,头发
	1×10^{-5}mol·L^{-1}溴邻苯三酚红-0.05mol·L^{-1} HCl[21]	−0.73	(1～15)μg·ml^{-1}	人发
	0.48%HOAc-0.4%NaOAc-0.06%抗坏血酸-2.4×10^{-5}mol·L^{-1}PAR-0.4%EDTA,pH=3.3～5.4	−0.3	3.6×10^{-9}mol·L^{-1}	高纯物,水
Ga	4.5%HOAc-1%NaOH(pH4.4)-3×10^{-4}%PAR-2×10^{-4}%联麸酰二肟-0.0012%APDC(吡咯啶二硫代氨基甲酸铵)	−1.05(联麸酰二肟−0.45V有波)	(0.5～20)μg·ml^{-1}	矿样 萃取分离后测定
	0.0048mol·L^{-1} HCl-1.5×10^{-5}mol·L^{-1}水杨基荧光酮-0.04%抗坏血酸	−0.86(试剂−0.74V有波)	(0.002～0.2)μg·ml^{-1}	矿石,金属材料
	0.1mol·L^{-1} NH_3·H_2O-NH_4Cl-2.0×10^{-4}mol·L^{-1}茜素S		6.0×10^{-8}mol·L^{-1}	矿石样品

续表

元素	底液体系	峰电位①/V	灵敏度	应用和分离干扰元素的方法
Ga	0.1mol·L^{-1} KCl-0.1mol·L^{-1}氨基乙酸-盐酸羟胺-10^{-4}mol·L^{-1}溴邻苯三酚红(BPR)pH=2.9～3.2	-0.96	(0.05～1)μg·ml^{-1}	矿石样品 乙酸乙酯萃取分离
	pH3.6-茜素配位腙	-1.11	1.0×10^{-7}mol·L^{-1}	
	HCl-抗坏血酸-对二甲氨基苯芴酮-聚乙烯醇	-0.86	(0.002～0.2)μg·ml^{-1}	岩矿,金属材料 乙酸乙酯萃取分离
	pH2.0,HCl-KCl-乙醇-苯芴酮-聚乙烯醇	-0.89	(0.2～150)ng·ml^{-1}	铝合金
	H_2SO_4-邻苯二酚紫,pH3.2	-0.67	$(1.0\times10^{-7}$～$1.2\times10^{-6})$ mol·L^{-1}	
	0.3mol·L^{-1} NH_4Cl-邻苯二酚紫,pH2.9	-0.74	$(1.0\times10^{-6}$～$2.0\times10^{-5})$ mol·L^{-1}	
	HOAc-NH_4OAc(pH5.5)-0.0025%铍试剂Ⅱ-0.2%抗坏血酸	-0.47	(0.005～0.8)μg·ml^{-1}	岩石,土壤
	HOAc-NaOAc(pH3.6)-茜素络合剂	-1.14	$(10^{-7}$～$10^{-5})$mol·L^{-1}	
	0.1mol·$L^{-1}$$(CH_2)_6N_4$-HCl(pH5)-芦丁[22]	-1.04	$(2.0\times10^{-8}$～$2.0\times10^{-5})$ mol·L^{-1}	SiO_2,Al_2O_3为基体的催化剂中的镓
	HAc-NaAc-钙试剂羧酸钠[23]	-0.45	(0.01～0.40)μg·ml^{-1} 检测限5μg·L^{-1}	地质标样,经萃取分离后测定
	0.05mol·L^{-1}HAc-NaAc(pH5.6)-0.1mol·L^{-1}KCl-1.5×10^{-5}茜素紫[24]	-1.11	1×10^{-8}mol·L^{-1}	
	HOAc-NaOAc(pH4)-铜铁试剂-二苯胍	-1.05	(0.001～0.12)μg·ml^{-1}	矿石样品 苯-乙酸乙酯萃取分离
Gd	0.00075%苄基十四烷基二甲基氯化铵-0.00%铜铁试剂-0.02mol·L^{-1} NH_4Cl-0.1%NH_4OH	-1.7(vs. Ag 电极)	(0.0002～0.003)μg·ml^{-1}	矿石样品 需分离成单一稀土元素后测定
	0.3mol·L^{-1} NH_4Cl-0.003mol·$L^{-1}$$(CH_2)_6N_4$-10-4mol·$L^{-1}$邻苯二酚紫-0.002mol·$L^{-1}$聚乙烯醇	-0.85	$(1.0\times10^{-6}$～$1.0\times10^{-5})$ mol·L^{-1}	矿样,发光材料
	7.5×10^{-4}%苯基十四烷基二甲基氯化铵-0.05%铜铁试剂-NH_4Cl-$NH_3\cdot H_2O$	-1.70	$(1.2\times10^{-9}$～$1.2\times10^{-8})$ mol·L^{-1}	矿石样品
Ge	pH2.5,10^{-3}mol·L^{-1}茜素S-0.2mol·L^{-1} NH_4Cl-2%甲酸	-0.65	(0.005～1)μg·ml^{-1}	矿石样品 苯萃取分离
	2.5%H_2SO_4-5%$HClO_4$-2%EDTA-0.2%3,4-二羟基苯甲醚	-0.68(vs. Ag 电极)	0.10μg·ml^{-1}	超导中间合金
	pH2.0,H_2SO_4-0.2%邻苯三酚-0.08%抗坏血酸-0.0004mol·L^{-1} EDTA-0.02mol·L^{-1} V(Ⅳ)	-0.53	(0.0004～0.1)μg·ml^{-1}	矿样
	0.72mol·L^{-1} H_2SO_4-0.1mol·L^{-1}邻苯二酚-0.6%抗坏血酸	-0.7	(0.01～0.2)%	恒弹性合金
	pH2.4,HCl-KCl-邻苯二酚	-0.5	(0.005～1)μg·ml^{-1}	岩矿样 CCl_4萃取分离

续表

元素	底液体系	峰电位[①]/V	灵敏度	应用和分离干扰元素的方法
Ge	0.07mol·L^{-1}HAc-NaAc(pH4.6)-邻苯二酚-溴酸钠[25]		1×10^{-9}mol·L^{-1}	人发
	0.4mol·L^{-1} NH_4Cl-0.01mol·L^{-1} EDTA(pH4.5)-2×10^{-4}mol·L^{-1}茜素红S	−0.70	(0.04～0.8)μg·ml^{-1}	煤
	0.2mol·L^{-1} NH_3-NH_4Cl(pH=8.2～8.6)-6×10^{-5}mol·L^{-1}茜素红S	−0.65	(0.005～1)μg·ml^{-1}	矿石样品
	NH_3-NH_4Cl(pH8.8)-茜素络合剂	−1.06	1×10^{-7}mol·L^{-1}	
	0.5mol·L^{-1}氯乙酸-氯乙酸钠-2.0×10^{-5}mol·L^{-1}茜素络合剂		$(2.0\times10^{-8}$～$4.0\times10^{-6})$mol·L^{-1}	
	邻苯三酚-草酸-V(Ⅳ)		0.00031μg	岩矿样品 离子交换分离
	0.08mol·L^{-1}-氯乙酸-0.008mol·L^{-1} EDTA-0.0045mol·L^{-1}抗坏血酸-0.006mol·L^{-1}三乙醇胺-0.009mol·L^{-1}邻苯三酚-0.02mol·L^{-1} V(Ⅳ)	−0.4	(0.0004～0.012)μg·ml^{-1}	矿石样品
	50ml中加入1mol·L^{-1} HCl,1mol·L^{-1} KCl,10% H_2SO_4和6%连苯三酚各5ml	−0.35 (vs.沾汞银片电极)	(0.4～40)ng·ml^{-1}	高阻镍合金
	0.012mol·L^{-1}草酸-0.0033mol·L^{-1}苏木精-0.024mol·L^{-1} V(Ⅳ)-0.006mol·L^{-1}EDTA	−0.59	(0.00012～0.08)μg·ml^{-1}	矿石样品
	0.08mol·L^{-1} HCl-0.04%玫瑰红酸钠-0.016mol·L^{-1} EDTA-2.4%NH_4Cl-1%三乙醇胺-0.02mol·L^{-1}V(Ⅳ)		(0.0024～0.32)μg·ml^{-1}	矿样
	0.016mol·L^{-1} $HClO_4$-0.056mol·L^{-1} V(Ⅳ)-0.1%苏木精	−0.56	(0.0016～0.28)μg·ml^{-1}	岩矿样品
	苏木色精-偏钒酸-抗坏血酸-草酸[26]	−0.57	$(4.0\times10^{-10}$～$1.12\times10^{-6})$mol·L^{-1}	生物组织中Ge的测定
In	pH6.5,0.15mol·L^{-1} NH_4OAc-3.0×10^{-5}mol·L^{-1} PAR	−0.75	1.0×10^{-8}mol·L^{-1}	
	0.03mol·L^{-1}邻苯二甲酸氢钾-5.0×10^{-6}mol·L^{-1}二甲酚橙	−0.68	5.0×10^{-8}mol·L^{-1}	
	茜素配位腙,pH2.5	−0.64	1.0×10^{-8}mol·L^{-1}	
	0.1mol·L^{-1} H_2SO_4-0.5mol·L^{-1} KCNS-0.008mol·L^{-1}四乙基溴化铵	−0.67	0.008μg·ml^{-1}	湿法炼锌试样,矿石萃取分离
	铜铁试剂-苯基十四烷基二甲基氯化铵			
	0.2mol·L^{-1} KCl-0.008mol·L^{-1}NaCl-10^{-4}mol·L^{-1}茜素S	−0.63	0.004μg·ml^{-1}	

续表

元素	底液体系	峰电位①/V	灵敏度	应用和分离干扰元素的方法
In	3.6%HOAc-1.6%NOH-0.1%抗坏血酸-0.003%铜铁试剂	−0.80	(0.005～1)μg·ml^{-1}	岩矿样品 萃取分离
	0.5mol·L^{-1} NaOAc-0.005mol·L^{-1}抗坏血酸-0.01mol·L^{-1}铜铁试剂	−0.05	(0.02～1)μg·ml^{-1}	矿石样品 萃取分离
	pH5.0，HCl-$(CH_2)_6N_4$-抗坏血酸-PMBP	−0.62	(0.004～0.6)μg·ml^{-1}	岩矿样品 乙酸乙酯萃取分离
	HOAc-NaOAc-0.08%邻苯二胺	−0.65	(0.02～10)μg·ml^{-1}	矿石样品
	0.1mol·L^{-1} H_3PO_4-0.1mol·L^{-1}柠檬酸-向红菲罗啉(BPT)[27]	−0.67	$(2.0\times10^{-8}$～$2.0\times10^{-6})$ mol·L^{-1}	ZnO中痕量铟的测定
	邻苯二甲酸氢钾-磺基水杨酸(pH=4～4.4)-铬天青S	−0.45	(0.006～0.6)μg·ml^{-1}	方铅矿中铟的测定
	氯乙酸(pH2.5)-茜素络合剂		1×10^{-8}mol·L^{-1}	
	HOAc-NaOAc-4×10^{-8} mol·L^{-1}巯基乙酸-5×10^{-5}mol·L^{-1}2,2-联吡啶	−0.82	(0.0005～1)μg·ml^{-1}	水样
	NH_4Cl(pH=4～6)-铜铁试剂	−0.76	$(2\times10^{-8}$～$8.7\times10^{-7})$ mol·L^{-1}	
	HOAc-NaOAc(pH4)-*N*-BPHA-磺基水杨酸-铜铁试剂	−0.70	(0.1～1)μg·ml^{-1}	岩矿样品
	NaOAc-酒石酸钠-8-羟基喹啉-溴邻苯三酚红	−0.70	(0.002～0.8)μg·ml^{-1}	矿石样品 萃取分离
	0.1mol·L^{-1} H_2SO_4-0.5 mol·L^{-1} KCNS-0.008 mol·$L^{-1}$$(C_2H_5)_4NBr$	−0.67	(0.008～0.8)μg·ml^{-1}	湿法炼锌试样 萃取分离
La	$NH_3\cdot H_2O$-NH_4Cl-偶氮氯膦-mA，pH10	−0.72	0.070μg·ml^{-1}	发光材料 纸色层分离
	0.025mol·L^{-1} KNO_3-1.5×10^{-5} mol·L^{-1} *N*,*N'*-(2-羟基-5-磺酸苯基)-*c*-氰基甲臜	−0.73	1.0×10^{-7}mol·L^{-1}	
	0.5mol·L^{-1} $NH_3\cdot H_2O$-NH_4Cl-2.0×10^{-5} mol·L^{-1}钙黄绿素	−1.91	$(10^{-7}$～$10^{-8})$mol·L^{-1}	植物中微量镧的测定
	[4-(4-*N*-甲基吡啶)]卟啉，pH=8.0～9.3	−0.93		
	0.1mol·L^{-1} NH_3-NH_4Cl-邻甲酚酞，pH9.0	−0.90	$(10^{-7}$～$10^{-5})$mol·L^{-1}	
	KNO_3-偶氮硝羧		$(5\times10^{-7}$～$8\times10^{-6})$ mol·L^{-1}	黄瓜
	0.08mol·L^{-1} KCl-10^{-4} mol·L^{-1}马来酸-2.0×10^{-4} mol·L^{-1} 8-羟基喹啉，pH4.0	−1.50	5.0×10^{-7}mol·L^{-1}	发光材料中微量镧的测定La浓度与8-羟基喹啉第一波的降低成线性 纸色层分离干扰
Mg	0.05mol·L^{-1} KOH-2%乙二胺-5.0×10^{-5} mol·L^{-1}铬黑T	−0.94～−1.03	(0.003～0.4)μg·ml^{-1}	试剂，蒸馏水，人发

续表

元素	底 液 体 系	峰电位①/V	灵 敏 度	应用和分离干扰元素的方法
Mg	2%乙二胺-6×10^{-5}mol·L^{-1}铬黑T	−0.70 (vs. Ag/AgCl 电极)	$(5\times10^{-8}\sim9\times10^{-6})$ mol·L^{-1}	血钨,水样,盐类等
	0.05mol·L^{-1}酒石酸钾钠-1.2×10^{-5}mol·L^{-1}四(4-三甲胺苯基)卟啉-0.4mol·L^{-1} KOH	−1.60	0.004μg·ml^{-1}	
	三乙醇胺-酒石酸钠-NaOH-铬蓝黑R,pH12.5	−0.98	5.5×10^{-8}mol·L^{-1}	纯镍,镍基合金
Mn	HOAc-NaOAc缓冲液-孔雀绿	−0.67	0.2μg·ml^{-1}	海水
	1.0×10^{-4} mol·L^{-1} PAR-0.2mol·L^{-1} NaOH-1%乙二胺-2.5×10^{-2}mol·L^{-1}酒石酸钾钠	−0.94	0.004μg·ml^{-1}	
Mo	0.4%KNO_3-0.02mol·L^{-1} HAc-0.002%聚乙烯醇-氯代磺酚C[28]	−1.25	(0.0002～0.008)μg·ml^{-1}	地质化学探矿样品
Nb	1.6×10^{-5} mol·L^{-1} PAR-0.01mol·L^{-1}酒石酸-2.2mol·L^{-1} $NaClO_3$, pH2.0	−0.9	0.001μg·ml^{-1}	矿石中微量铌的测定
	HAc-NaAc(pH5)-1-苯基-3-甲基-4-苯甲酰基-吡唑啉酮-5(PMBP)[29]	−0.96	3×10^{-5}μg·ml^{-1}	钢样 样品经酸溶后,加苯胂酸使铌沉淀,沉淀灰化灼烧,冷却后,加 $K_2S_2O_7$ 熔融,用 H_2SO_4 浸出后测定
	0.06%N-BPHA-0.01mol·L^{-1} DCTA-0.16mol·L^{-1} NaOAc,pH5	−1.05	(0.004～0.4)μg·ml^{-1}	矿石样品
Ni	0.5mol·L^{-1} H_2SO_4-0.2mol·L^{-1} KSCN-抗坏血酸	−0.56	3.4×10^{-8}mol·L^{-1}	矿石,钢铁 三氯甲烷-丁二肟萃取分离后测定镍
	5×10^{-5}mol·L^{-1} PAR-0.05mol·L^{-1}柠檬酸钠-0.3mol·L^{-1} NaOH	−0.94	0.005μg·ml^{-1}	水样
	0.035mol·L^{-1} NaOH-0.04mol·L^{-1} $Na_3C_6H_5O_7$-0.6% NaOAc-噻唑偶氮间苯二酚(TAR)[30]	−0.78	(0.5～400)ng·ml^{-1}	水样,人发
	NH_3-NH_4Cl-磺基水杨酸-丁二酮肟	−0.8	(0.005～0.5)μg·ml^{-1}	金属镁中微量镍的测定
	NH_4Cl-HCl-$(CH_2)_6N_4$-丁二酮肟,pH=5.4～5.7	−0.85	(0.04～0.6)μg·ml^{-1}	锰矿样
	NH_3-NH_4Cl-Na_2SO_3-丁二酮肟,pH9	−0.95	$(10^{-7}\sim10^{-9})$μg·ml^{-1}	铜合金样
	1%HCl-0.8%抗坏血酸-8%NaOAc-8%吡啶-0.04%动物胶-0.2%KSCN-0.32% $(CH_2)_6N_4$-0.08%丁二酮肟	−0.75	(0.017～0.33)μg·ml^{-1}	钢中微量镍的测定
	$NaNO_3$-NH_4Cl-α-糠偶酰二肟	−0.78 (Co^{2+}的峰电位为 −0.93V)	15ng·ml^{-1}	水样 可与Co同时测定
	0.1mol·L^{-1}邻苯二甲酸氢钾-8×10^{-8}mol·L^{-1}硫代氨基脲	−0.70	1×10^{-8}mol·L^{-1}	

续表

元素	底液体系	峰电位①/V	灵敏度	应用和分离干扰元素的方法
Ni	NH_3-NH_4Cl (pH8.9)-酸性铬蓝K[18]	−0.64	$(2.0\times10^{-8}\sim4.2\times10^{-7})$ mol·L^{-1}	
Os	0.75mol·L^{-1} H_2SO_4-5×10^{-5} mol·L^{-1} 硫脲-0.1 mol·L^{-1} KI-0.5μg·ml^{-1} Te(Ⅳ)	−1.10	(0.0005~0.004)μg·ml^{-1}	铜镍矿，铬铁矿
P	0.34mol·L^{-1} H_2SO_4-0.09mol·L^{-1} 苯羟乙酸-2.3%$NaClO_3$-Mo(Ⅵ)（用Mo催化波间接测定）	−0.0	0.0005μg·ml^{-1}	天然水，多晶硅中磷的测定
Pb	0.02mol·L^{-1}柠檬酸三钠-8.4×10^{-4}mol·L^{-1}邻苯三酚红	−0.6	9.7×10^{-7}mol·L^{-1}	
	1mol·L^{-1} NH_4OAc-0.0024%铜铁试剂-0.4% Na_2SO_3	−0.55	(0.01~0.2)μg·ml^{-1}	水样
	0.0025mol·L^{-1}柠檬酸-0.4mol·L^{-1}氨水-0.005%新铜铁试剂-0.1%氨三乙酸-0.1mol·L^{-1}四乙基碘化铵	−0.68	(0.005~0.5)μg·ml^{-1}	矿石样品 CCl_4萃取分离
	0.06mol·L^{-1} HOAc-0.14mol·L^{-1} NaOAc-2×10^{-5}mol·L^{-1}邻菲罗啉	−0.49	$(5\times10^{-8}\sim5\times10^{-6})$ mol·L^{-1}	
	HBr-H_3PO_4-辛可宁	−0.45	(0.01~2.0)μg·ml^{-1}	水样，地质样，镍试样 含镍量大时加几滴HCl
	0.025mol·$L^{-1}$$(NH_4)_2SO_4$-0.1mol·$L^{-1}$$(CH_2)_6N_4$-二甲酚橙，pH5.0	−0.44	$(5\times10^{-8}\sim2\times10^{-6})$ mol·L^{-1}	食糖样
	柠檬酸三钠-Mg-乙二胺-KSCN-0.003mol·L^{-1} 8-羟基喹啉	−0.74	5.0×10^{-8}mol·L^{-1}	
	0.3mol·L^{-1} HOAc-NaOAc-向红菲罗啉，pH4.10[31]		$(1.0\times10^{-7}\sim4.0\times10^{-6})$ mol·L^{-1}	牙膏中铅的测定
	0.24mol·L^{-1}HCl-0.4%抗坏血酸-0.8%NaOAc-0.2%KI	−0.49	(0.008~0.2)μg·ml^{-1}	酒，矿石中微量铅的测定
	酒石酸-KI-HCl-抗坏血酸	−0.30	(0.04~1.2)μg·ml^{-1}	钢铁样
	0.12mol·L^{-1}HCl-0.4%抗坏血酸-0.04%KSCN-0.8% KI	−0.57	(0.04~0.8)μg·ml^{-1}	氧化钇中微量铅的测定
	0.18mol·L^{-1} HCl-10% NaOAc-0.14%$(CH_2)_6N_4$-0.3%抗坏血酸-0.4%KI	−0.48	(0.00x~x)%	铜合金样
	0.007mol·L^{-1}抗坏血酸-0.7mol·L^{-1}酒石酸-0.6 mol·L^{-1} KI-0.001%聚乙烯醇	−0.45	(0.005~10)μg·ml^{-1}	尿中微量铅的测定
	9% NaOAc-0.3% $(CH_2)_6N_4$-2%KI-1%抗坏血酸-0.008%tritonX-100	−0.2	(0.08~2.8)μg·ml^{-1}	大气

续表

元素	底液体系	峰电位①/V	灵敏度	应用和分离干扰元素的方法
Pb	0.25mol·L^{-1} KOH(pH=12～13)-5×10^{-5}mol·L^{-1}四(4-三甲胺苯基)卟啉-0.01% TritonX-100	−1.08	(0.005～2)μg·ml^{-1}	
Pd	0.4mol·L^{-1} NH_3-NH_4Cl-6×10^{-4}mol·L^{-1}α-糠偶酰二肟	−0.75 (vs. Ag/AgCl)	(0.01～0.5)μg·ml^{-1}	Pt 催化剂中微量钯的测定
	0.1mol·L^{-1} NaOH-0.001mol·L^{-1}1,2-环己烷二酮二肟	−1.02	(5×10^{-8}～5×10^{-6}) mol·L^{-1}	矿石样品 共沉淀和活性炭动态吸附分离
	0.1mol·L^{-1} NaOH-0.5%吡啶-0.004mol·L^{-1}环己烷二肟-0.4%抗坏血酸	−1.12	(0.005～10)μg·ml^{-1}	矿石样品 共沉淀和萃取分离
	(0.016～0.024)mol·L^{-1} NaOH-(8×10^{-5}～4×10^{-4})mol·L^{-1}丁二酮肟	−1.15	(1×10^{-5}～4×10^{-6}) mol·L^{-1}	废水
Pt	0.075 邻苯二胺-0.05mol·L^{-1} NaOAc-HOAc-0.03% EDTA,pH=2～6	−1.4(vs. 石墨电极)	(0.01～1)μg·ml^{-1}	矿石样品 火试金后直接测定或萃取后测定
Pr	0.1mol·L^{-1} NH_3-NH_4Cl-邻甲酚酞,pH9.0	−0.94	(10^{-7}～10^{-5})mol·L^{-1}	
	0.25mol·L^{-1} KNO_3-1.5×10^{-5}mol·L^{-1},*N*,*N*'-(2-羟基-5-磺酸苯基)-c氰基甲臢	−0.73	5.0×10^{-7}mol·L^{-1}	
Re	6% HCl-0.2%硫脲-0.04%乙醇-0.06%环己烷二酮二肟	−0.70	0.04μg·ml^{-1}	
	0.48mol·L^{-1} HCl-0.3%$SnCl_2$-0.05% KSCN-0.92%α-糠偶酰二肟-0.008%丙酮	−0.9	(0.08～0.8)μg·ml^{-1}	辉钼矿样品 MgO 烧结水浸取清液测定
	0.4mol·L^{-1} NH_4ClO_4-NH_3·H_2O-10^{-4}mol·L^{-1}百里酚酞配位腙	−0.83	1.0×10^{-7}mol·L^{-1}	
	0.1mol·L^{-1} NH_3·H_2O-NH_4Cl-2.0×10^{-4} mol·L^{-1}邻甲酚酞配位腙	−0.96	5.0×10^{-7}mol·L^{-1}	
	Ni(Ⅱ)-茜素配位腙		2.0×10^{-7}mol·L^{-1}	
	3.0×10^{-5} mol·L^{-1} Cu(Ⅱ)-4.0×10^{-5} mol·L^{-1}茜素配位腙,pH5.5	−0.4	1.0×10^{-7}mol·L^{-1}	
Rh	0.03mol·L^{-1}邻苯二胺-0.5mol·L^{-1} HAc-NaAc-0.1%EDTA,pH4.7	−1.45	2×10^{-4}μg·ml^{-1}	矿石中铑的分析
Ru	2.2mol·L^{-1} H_2SO_4-3% NH_4Cl-2.5×10^{-4} mol·L^{-1}硫脲	−0.85	(0.00005～0.0025) μg·ml^{-1}	矿石样品
S	1.8×10^{-5} mol·L^{-1} Cu(Ⅱ)-0.1mol·L^{-1}氨基乙酸-0.1mol·L^{-1}柠檬酸三钠,pH10.2	−0.32	(2×10^{-7}～2×10^{-6}) mol·L^{-1}	纯锌,煤气中微量硫的测定

续表

元素	底液体系	峰电位①/V	灵敏度	应用和分离干扰元素的方法
Sb	3%甲酸-3.0×10^{-5}mol·L^{-1}茜素配位腙，pH=2.8～3.6	−0.50	0.01μg·ml^{-1}	
	2mol·L^{-1}HCl-5%酒石酸钠-0.003mol·L^{-1}铜铁试剂	−0.25	(0.5～50)μg·ml^{-1}	岩石，土壤，水，血
	pH6.0的HOAc-NaOAc缓冲液-1.0×10^{-5}mol·L^{-1}PAR	−0.96	(4～1000)ng·ml^{-1}	合金
	2.0%H_2SO_4-7.5%HCl-2%抗坏血酸-5.0×10^{-4}%灿蓝6B-0.003%溴化十六烷基三甲铵	−0.2	(8×10^{-8}～8×10^{-6})mol·L^{-1}	矿样，水 乙酸丁酯苯萃取分离
	0.1mol·L^{-1} H_2SO_4-0.2mol·L^{-1} NH_4OAc-0.005%邻苯三酚-0.125mol·L^{-1} K_2SO_4-1μg·ml^{-1}Se(Ⅳ)	−0.31	(0.001～0.3)μg·ml^{-1}	矿样 萃取分离
	2.5%H_2SO_4-5%Na_2SO_4-0.002%溴邻苯三酚红-20μg·ml^{-1}Cu(Ⅱ)	−0.35	(0.025～0.8)μg·ml^{-1}	标准分析试样 苯萃取分离
	4mol·$L^{-1}$$H_2SO_4$-0.16mol·$L^{-1}$HCl-0.11mol·$L^{-1}$抗坏血酸-1.3mol·$L^{-1}$NaOAc-0.29mol·$L^{-1}$HOAc-0.0025mol·$L^{-1}$N-苯甲酰苯胲-0.004%硫酸亚铁铵	−0.05	(0.001～0.15)μg·ml^{-1}	地球化学标准分析样品 萃取分离
	pH9的氨性缓冲液-8-羟基喹啉-柠檬酸铵-EDTA-Na_2SO_3	−0.90	(0.01～2)μg·ml^{-1}	岩石，矿物样品
	0.1mol·L^{-1} H_2SO_4-0.2mol·L^{-1} NH_4OAc(pH3.0)-0.025mol·L^{-1}草酸铵-0.5μg·ml^{-1}Se(Ⅳ)	−0.30	(8.2×10^{-9}～2.5×10^{-6})mol·L^{-1}	矿石样品
	H_2SO_4-对二甲氨基苯芴酮-柠檬酸三钠-焦磷酸钠	−0.20	(0.004～0.32)μg·ml^{-1}	金属铅，矿石样品
	(2～4)%甲酸(pH=2.8～3.6)-3×10^{-5}mol·L^{-1}茜素氨羧络合剂	−0.5	(0.01～0.4)μg·ml^{-1}	岩石，矿石，土壤样品 苯萃取分离
Sc	0.02mol·L^{-1}邻苯二甲酸氢钾-0.1mol·L^{-1}氨基乙酸-0.025mol·L^{-1}钛铁试剂-8×10^{-5}mol·L^{-1}茜素红S，pH3.9	−0.51	(2×10^{-7}～4×10^{-6})mol·L^{-1}	矿石样品 需与稀土分离
	邻苯二甲酸氢钾-氨基乙酸(pH=3.6～4.1)-硫脲-茜素红S-$CuCl_2$	−0.52	(6×10^{-8}～4×10^{-6})mol·L^{-1}	矿石样品 需分离钍等干扰元素
	0.1mol·L^{-1} NH_4Cl-0.004%二苯胍(DPG)-0.01%铜铁试剂，pH=4～5	−1.5	(0.0065～0.065)μg·ml^{-1}	矿石样品
	8×10^{-6}mol·L^{-1}罗丹明B-10^{-4}mol·L^{-1}二苯胍	−1.50	1.0×10^{-7}mol·L^{-1}	
Se	2.0%HCl-2.5%HNO_3-5%柠檬酸-10%Na_2SO_3-1%EDTA-酚酞		0.0002μg·ml^{-1}	

续表

元素	底 液 体 系	峰电位①/V	灵 敏 度	应用和分离干扰元素的方法
Se	$HClO_4$-$NH_3\cdot H_2O$-NH_4Cl-KIO_4-少量 EDTA-少量 TritonX-100		$5.0\times10^{-10}mol\cdot L^{-1}$	
	$HClO_4$-Ga-邻苯二胺	−0.85(vs. Ag 电极)	$(0.005\sim1)\mu g\cdot ml^{-1}$	矿石样品 CCl_4 萃取分离
	$NH_3\cdot H_2O$-NH_4Cl-EDTA-KIO_3		$(0.5\sim5)ng\cdot ml^{-1}$	蔬菜，谷物样品
Sm	$0.04mol\cdot L^{-1}$ NH_4Cl-0.004%铜铁试剂-0.0056%聚乙烯醇，pH=4.4±0.2	−1.70 (vs. Ag 片电极)	$6.6\times(10^{-9}\sim10^{-8})$ $mol\cdot L^{-1}$	矿石样品 用反相色层分离
	$0.4mol\cdot L^{-1}$ NH_4Cl-$8\times10^{-6}mol\cdot L^{-1}$ 罗丹明 B-$0.0001mol\cdot L^{-1}$二苯胍		$2\times(10^{-7}\sim10^{-6})$ $mol\cdot L^{-1}$	
	$0.25mol\cdot L^{-1}$ KNO_3-$1.5\times10^{-5}mol\cdot L^{-1}$ N,N'-(2-羟基-5-磺酸苯基)-c-氰基甲臢	−0.73	$3.0\times10^{-7}mol\cdot L^{-1}$	
Sn	H_2SO_4-KBr-四丁基溴化铵	−0.50	$0.02\mu g\cdot ml^{-1}$	
	H_2SO_4-溴邻苯三酚红-酒石酸钠-抗坏血酸-KCl	−0.50	$(0.008\sim0.4)\mu g\cdot ml^{-1}$	矿石样品
	$1.0mol\cdot L^{-1}$ $H_2C_2O_4$-$5.0\times10^{-4}mol\cdot L^{-1}$亚甲蓝	−0.60	$1.0\mu g\cdot ml^{-1}$	
	$0.5mol\cdot L^{-1}$ $H_2C_2O_4$-$3.0\times10^{-4}mol\cdot L^{-1}$中性红	−0.62	$(0\sim1.0)\mu g\cdot ml^{-1}$	矿石样品 用铍共沉淀分离
	$0.5mol\cdot L^{-1}$ $H_2C_2O_4$-$0.0025mol\cdot L^{-1}$二苯胍	−0.6	$0.015\mu g\cdot ml^{-1}$	矿物，岩石样品
	$0.3mol\cdot L^{-1}$ NaOAc-0.008%巯基乙酸，pH5.0	−0.65	$(4.2\times10^{-8}\sim10^{-5})$ $mol\cdot L^{-1}$	
	0.005%三1,2-亚乙基四胺六乙酸(TTHA)-pH1.8的 H_2SO_4	−0.45	$(0.005\sim1)\mu g\cdot ml^{-1}$	矿物样品 萃取分离
	0.005%TTHA-pH1.8 的 H_2SO_4-$4\mu g\cdot ml^{-1}$Se(Ⅳ)	−0.45	$(0.002\sim0.07)\mu g\cdot ml^{-1}$	矿物样品 萃取分离
	HCl-氯化四苯胂(TPAC)-抗坏血酸	−0.4	$(0.02\sim1)\mu g\cdot ml^{-1}$	标分析试样 用 Na_2S 沉淀 Cu，Pb 或离子交换分离
	HCl-TPAC-乙醇-柠檬酸-抗坏血酸	−0.4	$(0.01\sim1.14)\mu g\cdot ml^{-1}$	钨矿样 用 Na_2S 沉淀 Cu，Pb
Sr	2%乙二胺(pH11.8)-$2.8\times10^{-4}mol\cdot L^{-1}$溴邻苯三酚红-$6.7\times10^{-8}mol\cdot L^{-1}$钛铁试剂-$2.5\times10^{-4}mol\cdot L^{-1}$Ca(Ⅰ)	−0.75	$(3\times10^{-8}\sim7\times10^{-8})$ $mol\cdot L^{-1}$	
Ta	40%H_2SO_4-1.8%酒石酸-0.01%铜铁试剂	−0.70	$(3\times10^{-7}\sim3.3\times10^{-5})$ $mol\cdot L^{-1}$	矿石样品 纸色层分离
Tb	$NH_3\cdot H_2O$-NH_4Cl-氯化十二烷基三甲铵-铜铁试剂	−1.58	$(7\times10^{-5}\sim7\times10^{-4})$ $\mu g\cdot ml^{-1}$	矿石样品 用共沉淀，萃取分离
	$0.1mol\cdot L^{-1}$ $NaClO_4$-$8\times10^{-5}mol\cdot L^{-1}$ 8-羟基喹啉	−1.7	$(10^{-6}\sim10^{-5})mol\cdot L^{-1}$	

续表

元素	底液体系	峰电位①/V	灵敏度	应用和分离干扰元素的方法
Te	H_2SO_4-Re(Ⅳ)-水杨醛	−0.60	$(8\times10^{-4}\sim32\times10^{-3})$ μg·ml^{-1}	硫化矿样 用铜试剂-CCl_4 萃取分离
	2.4mol·L^{-1} HCl-4μg·ml^{-1} Re(Ⅳ)-2×10^{-4}%聚乙二醇	−0.74 (vs. Ag/AgCl 电极)	(0.01～1)ng·ml^{-1}	矿石样品 氢氧化铁共沉淀分离
Th	0.025mol·L^{-1}柠檬酸-0.0002mol·L^{-1}铜铁试剂(CuP),pH=1～2	−0.78	(0.1～5)μg·ml^{-1}	矿石样品 色层分离
	2%NH_4Cl-0.5%酒石酸-0.002%CuP,pH=2～3	−0.5	10^{-7}mol·L^{-1}	矿石样品 PMBP 萃取分离
	0.05mol·L^{-1} NH_4Cl-0.025mol·L^{-1}柠檬酸-0.025%CuP	−0.80	(0.01～5)μg·ml^{-1}	矿物样品 共沉淀和 PMBP 萃取分离
	0.05mol·L^{-1} NH_4Cl-0.005%CuP-0.02%二苯胍-0.02%草酸铵-0.001%聚乙烯醇,pH=4～5	−1.47 (vs. Ag 片电极)	(0.0005～0.04)μg·ml^{-1}	岩石样品 共沉淀和 PMBP 萃取分离
	0.018%CuP-0.003%二苯胍-0.1%$HClO_4$	−1.33 (vs. Ag/AgCl 电极)	(0.002～0.055)μg·ml^{-1}	天然水
	5×10^{-5}mol·L^{-1}茜素S-0.25mol·L^{-1}乙酸盐-0.15mol·L^{-1}α-羟基异丁酸-0.83mol·L^{-1}三乙醇胺-10^{-4}mol·L^{-1}La(或 Ce)	−0.58	$(2\times10^{-8}\sim10^{-6})$ mol·L^{-1}	纯稀土化合物样
Ti	0.07mol·L^{-1} HOAc-NaOAc(pH6.2)-4×10^{-5} mol·L^{-1}PAR-4×10^{-2}mol·$L^{-1}$$KBrO_3$	−1.08	$(1.0\times10^{-8}\sim8.0\times10^{-7})$ mol·L^{-1}	
	0.12mol·L^{-1} H_2SO_4-0.02mol·L^{-1}草酸-3×10^{-5} mol·L^{-1} 5-Br-PADAP	−0.28	$(1\times10^{-7}\sim3\times10^{-6})$ mol·L^{-1}	铝合金样
	HOAc-NH_4OAc(pH=4.7～5.3)-0.08%$KBrO_3$-0.2%EDTA-0.0024%CuP	−0.65	(0.004～0.12)μg·ml^{-1}	硅酸盐,合金样
	HOAc-NaOAc(pH3.8)-CuP-二苯胍	−0.79	(0.0008～0.0036)μg·ml^{-1}	纯铝,WO_3
	0.2%酒石酸钾钠-0.15mol·L^{-1} Na_2SO_4-0.2mol·L^{-1} $(CH_2)_6N_4$-0.04%CuP	−0.90	(0.2～20)ng·ml^{-1}	水样
	0.05mol·$L^{-1}$$(NH_4)_2SO_4$-0.2mol·$L^{-1}$ $(CH_2)_6N_4$-2.6×10^{-3}mol·L^{-1} CuP,pH6.0	−0.91		
Tl	(0.05～0.2)mol·L^{-1} KBr-0.4%Na_2SO_3-2×10^{-4} mol·L^{-1}铜试剂	−0.80 (试剂在−0.68 有波)	(0.1～25)μg·ml^{-1}	矿样
In	0.1mol·L^{-1} HOAc-3×10^{-5}mol·L^{-1}茜素络合剂,pH5.9	−0.49	$(10^{-6}\sim10^{-8})$mol·L^{-1}	
	氯乙酸(pH2.5)-茜素络合剂	(−0.49)	10^{-8}mol·L^{-1}	
	0.2mol·L^{-1} KCl-0.08mol·L^{-1}NaCl-10^{-4}mol·L^{-1}茜素S	−0.63	0.004μg·ml^{-1}	

续表

元素	底液体系	峰电位[①]/V	灵敏度	应用和分离干扰元素的方法
In	pH2.5 茜素配位腙	−0.64	1.0×10^{-8}mol·L^{-1}	
	pH6.5，0.15mol·L^{-1} NH_4OAc-3.0×10^{-5}mol·L^{-1} PAR	−0.75	1.0×10^{-8}mol·L^{-1}	
	0.03mol·L^{-1}邻苯二甲酸氢钾-5×10^{-6}mol·L^{-1}二甲酚橙，pH3.9	−0.68	$(1.0\times10^{-7}\sim3.0\times10^{-6})$ mol·L^{-1} 5×10^{-8}mol·L^{-1}	
	0.1mol·L^{-1} H_2SO_4-0.5mol·L^{-1} KSCN-0.008mol·L^{-1}四乙基溴化铵	−0.67	0.008μg·ml^{-1}	
	0.5mol·L^{-1}NaOAc-0.0005mol·L^{-1}抗坏血酸-铜铁试剂(CuP)	−0.75	(0.02～1)μg·ml^{-1}	矿石样品
	HOAc-NaOAc-N-BPHA-磺基水杨酸-CuP	−0.70	(0.1～1)μg·ml^{-1}	岩矿样品
	36%HOAc-1.6%NaOH-0.1%抗坏血酸-0.003%CuP，pH=3.8～6.3	−0.80	(0.005～1)μg·ml^{-1}	岩矿样品
	NH_4Cl(pH=4～6)-CuP	−0.76	$(2\times10^{-8}\sim8.7\times10^{-7})$ mol·L^{-1}	
	HOAc-NaOAc(pH3)-4×10^{-8}mol·L^{-1}巯基乙酸-5×10^{-5}mol·L^{-1}α,α′-联吡啶	−0.82	(0.0005～1)μg·ml^{-1}	水样品
	邻苯二甲酸氢钾-磺基水杨酸(pH=4～4.4)-铬天青S	−0.45	(0.006～0.6)μg·ml^{-1}	方铅矿样品
	HOAc-NaOAc-0.08%邻苯二胺	−0.65	0.02μg·ml^{-1}	
	HCl-$(CH_2)_6N_4$-抗坏血酸-1-苯基-3-甲基-4-苯酰基吡唑酮(PMBP)	−0.62	0.004μg·ml^{-1}	
U	0.8mol·L^{-1} HOAc-0.001%CuP，pH=5.5～5.8	−0.62	(0.004～0.1)μg·ml^{-1}	矿石样品 TBP-聚三氟氯乙烯色层分离
	0.08mol·$L^{-1}$$NH_4OAc$-0.013mol·$L^{-1}$ HOAc-0.0016%CuP-0.008%二苯胍(DPG)，pH5.5	−1.17	(0.8～80)ng·ml^{-1}	岩矿样品 TBP-聚三氟氯乙烯反相萃取色层
	0.1mol·L^{-1} NH_4Cl-0.005% DPG-0.005%CuP，pH=4～4.5，0.002%动物胶	−1.35(vs. Ag 电极)	(0.0002～0.00012) μg·ml^{-1}	地质物料 TBP 萃取色层分离
	1mol·L^{-1} HOAc-NaOAc-5%EDTA-4%氨基三乙酸-0.001%CuP	−0.44	(0.02～2)μg·ml^{-1}	矿石样品 乙酸乙酯萃取分离
	0.14mol·L^{-1}草酸铵-0.006mol·L^{-1}抗坏血酸-0.0003mol·L^{-1}CuP-0.006mol·L^{-1}EDTA		0.03μg·ml^{-1}	矿石样品
	CuP-DPG-NH_4SCN		0.1ng·ml^{-1}	海水，天然水
	0.15mol·L^{-1} HOAc-NaOAc-0.00015mol·L^{-1} CuP-0.001mol·L^{-1}四乙基碘化铵	−1.1	(0.00028～0.45) μg·ml^{-1}	矿石样品 用磺酸铵沉淀杂质，取清液测定

续表

元素	底液体系	峰电位①/V	灵敏度	应用和分离干扰元素的方法
U	0.1mol·L^{-1} HOAc-NaOAc-6×10^{-4}mol·L^{-1} CuP-7.5×10^{-5}mol·L^{-1} DPG-3×10^{-4}%SDS		(0.5～7)ng·ml^{-1}	岩石样品
	1mol·L^{-1} NH_4OAc-HOAc-6%氨三乙酸-0.002%铜铁灵	−0.45	(0.02～3)μg·ml^{-1}	矿石样品 萃取分离
	HOAc-NH_4OAc(pH5)-噻吩甲酰三氟丙酮(TTA)-EDTA-Ca	−0.2	(0.02～2)μg·ml^{-1}	矿石样品 TBP反相色层分离
	0.12mol·L^{-1}氯乙酸-0.06mol·L^{-1}NaOH-0.016%TTA-0.024%H_2O_2	−0.15	(0.004～2)μg·ml^{-1}	矿石样品 离子交换分离
	(0.02～0.16)mol·L^{-1} HOAc-(0.24～0.48)mol·L^{-1} NH_4OAc-0.00036mol·L^{-1}TTA,pH=5.38～5.63	−0.70(vs. Ag电极)	(0.1～10)μg·ml^{-1}	矿石样品 磷酸三丁酯萃淋树脂分离
	EDTA-TTA,pH5.0	−0.2	0.02μg·ml^{-1}	
	0.01mol·L^{-1} Mg-CyDTA-0.008%*N*-苯甲酰-*N*-苯胺(BPHA)乙醇溶液-0.007%DPG-硼砂-硼酸缓冲液,pH9	−1.5	(0.005～1)μg·ml^{-1}	岩矿样品
	3×10^{-5}mol·L^{-1} 7-溴-8-羟基喹啉-5-磺酸-0.04mol·L^{-1} NaOAc-HOAc, pH=4.2～5.5	−0.75	(8×10^{-8}～2×10^{-5})mol·L^{-1}	矿石样品 用胺肟型螯合树脂分离
	二甲苯胺蓝I(XBI)-乙二胺-邻菲咯啉-HCl, pH=9.5～11.5		(8×10^{-8}～7×10^{-6})mol·L^{-1}	矿石样品 萃取分离
	PAR-DPG-NH_4F(pH=8.8～9.8)	−0.60	(0.08～2.40)μg·ml^{-1}	矿石样品
V	0.1mol·L^{-1}HOAc-0.06mol·L^{-1} NaOAc-0.012%CuP-1%KF	−0.90	(0.04～1)μg·ml^{-1}	矿石样品
	HOAc-NaOAc(pH5.2)-辛可宁-CuP	−0.83	(0.01～500)ng·ml^{-1}	岩矿样品 NH_4F掩蔽铝
	HOAc-NaOAc(pH4.5)-NaF-苦杏仁酸-铜铁试剂	−0.78	(0.002～0.04)μg·ml^{-1}	空气样
	甲酸+NaOH(2+1)-DMTAM-DPG-$NaBrO_3$[32]	−0.3	(1.2×10^{-12}～5.6×10^{-9})g·ml^{-1}	
	NH_4F(pH5.4)-NaOAc-钕试剂Ⅱ	−0.65	(0.5～30)μg·ml^{-1}	矿石样品
W	$HClO_4$-邻苯二酚-辛可宁-氯酸钠		0.004μg·ml^{-1}	矿石 用EDTA和盐酸羟胺消除Mo,V影响
Y	0.4mol·L^{-1} NH_4Cl-8×10^{-5}mol·L^{-1}罗丹明B-0.0001mol·L^{-1}二苯胍		(1×10^{-7}～1×10^{-6})mol·L^{-1}	
	NH_4Cl-CuP-DPG	−1.65	8×10^{-5}μg·ml^{-1}	
Yb	丙酮(<0.3%水)-0.05mol·L^{-1}四甲基胺高氯酸盐-18-冠-6	−0.583		

续表

元素	底液体系	峰电位①/V	灵敏度	应用和分离干扰元素的方法
Yb	丙酮（< 0.3%水）-0.05mol·L^{-1}四甲基胺高氯酸盐-15-冠-5	−0.7		
Zn	1%乙二胺，pH=11.6～12.2	−1.42	(0.0004～0.04)μg·ml^{-1}	天然水，人发，血清，铜，镉
	HOAc-$NaHCO_3$-8×10^{-4}%邻苯二酚紫，pH6.4	−1.20		血清
	0.1mol·L^{-1} HOAc-NaOAc(pH5)-0.0016%邻菲罗啉-0.04%KI	−0.30	(0.002～2)μg·ml^{-1}	废水
	0.1mol·L^{-1} HOAc-0.2mol·L^{-1} NaOAc-4.0×10^{-4}mol·L^{-1} 2,2′-联吡啶	−1.13	(0.004～1)μg·ml^{-1}	铁矿石，人发
	NH_3-NH_4Cl-四(4-三甲胺苯基)卟啉，pH9.6	−1.35	1.5×10^{-7}mol·L^{-1}	
	柠檬酸三钠-Mg-乙二胺-KSCN-0.003mol·L^{-1} 8-羟基喹啉	−1.41	5.0×10^{-8}mol·L^{-1}	
Zr	2.6mol·L^{-1}NaOAc-0.26mol·L^{-1} HOAc-0.012mol·L^{-1}草酸-2.2×10^{-4}mol·L^{-1}CuP-1×10^{-4}mol·L^{-1} DPG，pH5.7	−0.8	(0.025～0.5)μg·ml^{-1}	矿样 三正辛胺-苯萃取分离Ti等
	NaOH-H_3BO_3-$NaNO_2$-$Na_2C_2O_4$-四羟基蒽醌	−0.81	(2×10^{-7}～5.5×10^{-6})mol·L^{-1}	钢铁，合金样
	0.15mol·L^{-1} HCl-2×10^{-4}%氯代十六烷基吡啶-1.6×10^{-6}mol·L^{-1}苯基荧光酮	−0.78	0.7ng·ml^{-1}	
	0.08mol·L^{-1} HCl-8.0×10^{-6}mol·L^{-1}偶氮胂Ⅲ	−0.95	1.0×10^{-7}mol·L^{-1}	
	0.2mol·L^{-1} HNO_3-$NaNO_3$-乙醇-10^{-4}mol·L^{-1} SDS	−1.10	0.01μg·ml^{-1}	

① vs. SCE。

参考文献

1 高小霞．极谱催化波，北京：科学出版社，1991

2 张志龙．分析试验室，1987；6(10)：48

3 张正奇．化学试剂，1991；13(5)：291

4 宋俊峰等．高等学校化学学报，1985；6(5)：409

5 王静，王晴等．分析化学，1995；23(8)：982

6 张成孝，高鹏．分析试验室，1990；9(1)：41

7 宋俊峰等．高等学校化学学报，1984；5(6)

8 孙丕均．分析化学，1987；15(2)：128

9 黄哲民．理化检验（化学分册），1983；19(6)

10 赵藻藩，王愚．化学学报，1983；41(8)：761

11 肖文达．冶金分析，1983；3(6)：352

12 李启隆．冶金分析，1991；11(2)：27

13 李丽敏．冶金分析，1995；15(4)：11

14 李秀玲等. 理化检验，1995；31(4)：241
15 张淑云. 分析试验室，1995；14(4):8
16 何玉凤. 西北大学学报，1995；31(2):110
17 周连君. 分析化学，1995；23(6):685
18 周连君. 化学试剂，1995；17(5):304
19 张正奇. 化学试剂，1995；17(2):112
20 魏显有. 分析试验室，1995；14(4):18
21 余远碧，冯俊华等. 理化检验，1993；29(4):236
22 王荣辉，李南强. 分析化学，1994；22(8):808
23 黄慧萍等. 岩矿测试，1994；13(3):238
24 李益恒. 分析试验室，1994；13(6):5
25 焦奎等. 分析化学，1994；22(7):686
26 刘训键等. 分析试验室，1994；13(5):30
27 李秀玲. 分析化学，1995；23(7):293
28 夏道沛. 地质实验室，1994；10(6):329
29 王曙. 分析化学，1995；23(8):899
30 安镜如，陈曦等. 分析试验室，1989；8(1):5
31 卢燕. 分析化学，1995；23(7):862
32 张淑云，刘桂华. 分析化学，1991；19(3):331

第九章 交流极谱、方波极谱、脉冲极谱和线性扫描极谱分析

这类极谱方法是在普通恒电位极谱分析基础上发展起来的一类新的极谱方法。它们都是在向电解池均匀而缓慢地加上直流电压的同时，再叠加一小振幅的交流电压，通过测量不同外加直流电压时交流电流的大小，得到 i（交流电流）-E（直流电压）曲线而进行定量分析。如果叠加的交流电压为正弦电压则称为交流极谱；如果叠加的是方形波电压则称为方波极谱。方波极谱较交流极谱具有更高的灵敏度，对于电极反应为可逆物质，灵敏度可达 4×10^{-8}mol·L^{-1}。因此，这种方法在金属、矿石分析、稀有元素特别是超纯物质中痕量杂质测定方面得到广泛的应用。但要进一步提高灵敏度，方波极谱存在着无法克服的困难，如毛细管噪声、电容电流在高放大倍数对测量的影响无法消除。于是脉冲极谱针对这些困难加以克服，它主要是减低方波频率，其他原理与仪器设计，基本上与方波极谱相同。

由于脉冲极谱的频率比方波极谱的频率约低 10 倍，按照电容电流的衰减公式$i_c=\frac{E_s}{R}e^{-\frac{t}{RC}}$，由于 t 的增加，因此在满足电容电流衰减的前提下可以容许 R 的数值比方波极谱大 10 倍，这样应用支持电解质的浓度只需（0.01～0.1）mol·L^{-1}便可以了，这就降低空白值，有利于痕量分析。

由于频率减小，脉冲极谱容许稍为增大电解池回路的电阻值，其中部分是用于增大信号电压的。信号电压的增大有利于放大器的测量，灵敏度有所提高。

频率低还有一个最大好处是减小毛细管噪声，有利于把毛细管噪声电流从电解电流中分离出去。

脉冲极谱按所加脉冲电压的方式不同可分为微分脉冲极谱（又称导数脉冲极谱）和常规脉冲极谱（又称积分脉冲极谱）。微分脉冲极谱是在每一汞滴增长到一定时间（例如 1s 或 2s）时，在直流线性扫描电压上叠加一（2～100）mV 的脉冲电压，脉冲的持续时间为（4～80）ms，在脉冲后期测量电解电流，由于每个汞滴只记一个方波脉冲的脉冲电流，可以减少因汞滴面积变化的各种因素的影响，这也是它和方波极谱不同之点。常规脉冲极谱的时间间隔和电流测量都和微分脉冲极谱一样，只是所加电压为阶梯形脉冲，这种脉冲电压不是与缓慢直流电压叠加在一起而是其振幅在某一恒定预置电压基础上随时间增加而增加。振幅高度可以在（0～2）V 之间，用这种形式的脉冲电压所得到的极谱图不是峰状而是和普通极谱图相似出现坪台，测量坪台的波高作为定量分析。

微分脉冲极谱是目前所有极谱新技术中最灵敏的方法，对可逆去极剂比方波极谱灵敏半个数量级，如 10^{-9}mol·$L^{-1}$$In^{3+}$的图形良好，而对不可逆去极剂则比方波极谱灵敏一个多数量级可检测至 10^{-8}mol·L^{-1}。如采用三电极装置，在没有支持电解质存在下亦可测定，它的分辨度为 25mV，前放电物质允许量为 50000：1。脉冲极谱灵敏度的进一步提高受到振动电流等因素的影响。

第一节　交流极谱法

一、水及模型溶液中金属离子的测定

表 9-1　水及模型溶液中金属离子的测定

分析试样	被测定物质	支持电解质	灵　敏　度	方法、条件、干扰	文献
水及模型溶液	烷基苯磺酸盐(ABS)	3mol・$L^{-1}NH_4OH$–3mol・$L^{-1}NH_4NO_3$	(0.007～0.0028) mg・ml^{-1}	1μmol 或更少的 ABS，加入亚甲蓝(MB)，在酸性介质将 ABS-MB 络合物用 10ml$CHCl_3$ 萃取，取其中 5ml 加支持电解质 5ml，用甲基溶纤剂稀至 25ml，取部分测定，根据三元络合物中 MB 的交流极谱峰间接测定 ABS	1
废水(纤维工厂)	Zn^{2+}	(1+3)H_3PO_4		过滤后的废水试样 50ml 加 1.2ml(1+1)H_2SO_4，加热，蒸发至冒 SO_3，加 HNO_3 数滴，再热至冒烟，冷却，残留物移至 50ml 容量瓶，加 14ml(1+3)H_3PO_4，用 H_2O 稀至刻度	2
模型溶液	Cd^{2+}	1mol・$L^{-1}KNO_3$	检出限 50×10^{-9}mol・L^{-1}	使用脉冲的直流电压，结合相敏检出，频率 200Hz	3
0.1mol・L^{-1} Ni^{2+}存在下	Cd^{2+}	5mol・L^{-1}HCl	1×10^{-5}mol・L^{-1}	滴下时间为 0.5s，频率 210Hz	3
Fe^{3+}[(10^{-3}～10^{-4}) mol・L^{-1}]存在下	Cd^{2+}	5mol・L^{-1}HCl	(1.68×10^{-4}～2×10^{-4}) mol・L^{-1}	Cd 的峰电位 E_p = −0.686V(vs. Ag/AgCl 电极)	4
U^{6+}[(10^{-3}～10^{-4}) mol・L^{-1}]存在下	Cd^{2+}	0.5mol・$L^{-1}NaClO_4$	(1.3×10^{-4}～2×10^{-4}) mol・L^{-1}	CdE_p = −0.558V(vs. Ag/AgCl 电极)	4
模型溶液	Cd^{2+} Cu^{2+}	1mol・$L^{-1}NaNO_3$ 或 1mol・L^{-1}HCl	(1×10^{-5}～5×10^{-7}) mol・L^{-1}	三电极相敏检出，即快速交流极谱。快速滴下时间为 0.32s 或 0.16s，频率 1000Hz	5
	Cd^{2+} Tl^{+}	1.5mol・$L^{-1}ZnSO_4$	微摩尔的 Cd^{2+}，Tl^{+}。Cd^{2+} 的检测限为 8×10^{-8} mol・L^{-1}(富集 1min)	阳极溶出秒-谐波交流伏安法，也可用于淡或咸河水中痕量 Zn、Cu 测定	6
	Cd^{2+} Zn^{2+}	0.1mol・L^{-1} KCl (去空气)		峰电位与半波电位重合，Cd 和 Zn 的峰电位分别为 0.60 及 −1.05V(对 SCE 而言)	7
		pH4.7 的乙酸缓冲液(有空气存在)	10^{-5}mol・$L^{-1}Cd^{2+}$ 及 10^{-5}mol・$L^{-1}Zn^{2+}$	100 倍过量的 Cd^{2+} 对 Zn^{2+} 的测定无妨碍	
	Bi^{3+}、Sb^{3+}	0.5mol・L^{-1}HCl	$<10^{-3}$mol・L^{-1}	峰电位分别为 −0.135V 及 0.065V	
	Bi^{3+}、Pb^{2+}、Cd^{2+}	5mol・L^{-1}HCl	0.1mmol・L^{-1}	线性扫描相选择秒-谐波交流伏安法	6
	Bi^{3+}、Pb^{2+}、Tl^{+}、In^{3+}、Cd^{2+}、Sb^{3+}、及 Zn^{2+} 同时存在	0.5mol・L^{-1} HCl (露于空气)		降低交流输出电位可以观察到各自的峰电位	7
	In^{3+}	KCl 或 HCl 或乙酸盐		峰电位不受空气存在的影响，在 0.1mol・L^{-1} KCl 为 −0.565V，有等量 Cd 存在，降低交流输出电压从 45 到 5 或 15mV，仍可测定	

续表

分析试样	被测定物质	支持电解质	灵 敏 度	方法、条件、干扰	文献
模型溶液	In^{3+}	13%HBr-10% H_3PO_4	≥10^{-7}mol・L^{-1}	10^{-4}mol・$L^{-1}In^{3+}$时峰电位为−0.42V(vs. SCE),$m(Fe)$∶$m(In)$3000∶1,$m(Pb)$∶$m(In)$=1000∶1,$m(Sb)$∶$m(In)$=800∶1,$m(Sn)$∶$m(In)$=250∶1,$m(Se)$∶$m(In)$=80∶1,$m(Cd)$∶$m(In)$=20∶1和$m(Te)$∶$m(In)$=1∶1不干扰测定	8
	K^+ Na^+ Li^+	0.1mol・L^{-1} $(C_2H_5)_4NClO_4$-CH_3COCH_3	1×10^{-3}mol・L^{-1}	用快速相-敏技术于非水溶液,滴下时间0.16s,频率1000Hz	9
	Nb^{5+}或Zr^{4+}	柠檬酸pH2.4,在(−1.1～1.3)V记录Nb^{5+}HCl-KCl pH2.0,在(−1.3～2.0)V记录Zr^{4+}	Nb^{5+} (1～50)μg・ml^{-1} Zr^{4+} 0.55×10^{-3}～4.4×10^{-3}	(0.1～5.0)mgNb(或相当量的Nb_2O_5)溶于1mlH_2SO_4,加Nb溶液于80ml柠檬酸,用H_2O稀至100ml,Nb^{5+}的E_p=−1.20V Zr^{4+}以$ZrOCl_2$形态存在,E_p=−1.85V	10
	Te^{4+}	1mol・L^{-1} H_2SO_4(或HBr,HI,酒石酸)	10^{-5}～10^{-6}	精密度为(5～20)%	11
	Ti^{4+}	0.2mol・L^{-1} $H_2C_2O_4$-5.0×10^{-3}%动物胶	(10^{-4}～10^{-3})mol・L^{-1}	$m(Fe)$∶$m(Ti)$为75∶1可允许	12
	Tl^+	KCl或乙酸盐		E_p=−0.47V波形均好	7
	Zn^{2+}	1mol・$L^{-1}KNO_3$	5×10^{-7}mol・L^{-1}	半可逆电极过程	3
	Cl^-,Br^-	0.5mol・L^{-1} $NaClO_4$	10^{-3}mol・L^{-1}	Cl^- E_p=+0.21V Br^- E_p=+0.09V	13
	SCN^-,OH^-,S^{2-}	0.5mol・$L^{-1}NaClO_4$	>10^{-4}mol・L^{-1}	SCN^- E_p=+0.17V OH^- E_p=+0.14V S^{2-} E_p=0.00V	
	CN^-,S^{2-}	1mol・L^{-1}NaOH		CN^- E_p=−0.32V S^{2-} E_p=−0.79V	
	Br^-、I^-、OH^-	0.5mol・$L^{-1}NaClO_4$			
	I^-	0.5mol・$L^{-1}NaClO_4$		产生2个波,峰电位分别为−0.08和−0.22V	

二、金属及合金中金属离子的测定

表9-2 金属及合金中金属离子的测定

分析试样	被测定物质	支持电解质	灵 敏 度	方法、条件、干扰	文献
碱金属(有碱土金属存在时)	Na^+,K^+ Li^+	0.1mol・$L^{-1}Et_4NI$(四乙基碘化铵) Et_4NOH(四乙基氢氧化铵)	10^{-5}mol・L^{-1}	先测Na^+,K^+总量,然后用四苯基硼化锂沉淀K^+,测定Na^+,由差量法求得K^+量。用EDTA掩蔽碱土金属	14
粗银	Bi^{3+} Pb^{2+}	1mol・L^{-1}HCl	Bi^{3+}:0.007%～0.028% Pb^{2+}:0.015%～0.068%	Bi和Pb用$Fe(OH)_3$共沉淀与银分离,溶于HCl后测定(0～−0.2)V记录Bi,(−0.4～−0.6)V记录Pb	15
粗铜	Pb^{2+}	1mol・L^{-1}KCN-1.5mol・L^{-1}NaOH-4%Na_2SO_3		共存元素的影响可以忽略	16
粗锡	Cu^{2+} Pb^{2+}	0.18mol・$L^{-1}HClO_4$	Cu^{2+}:(0.33～0.56)% Pb^{2+}:(0.40～0.62)%	叠加电压为10mV,基体Sn用HBr和Br_2除去,在(−0.1～−0.4)V和(−0.5～−0.8)V间分别记录Cu和Pb	17

续表

分析试样	被测定物质	支持电解质	灵敏度	方法、条件、干扰	文献
镉	Pb^{2+}	$1mol \cdot L^{-1}HBr$ 和 $1mol \cdot L^{-1}KCl$ 并加抗坏血酸至溶液脱色	$(0.3\sim50)mg \cdot L^{-1}$	$(25\sim50)ml$ 试液加$(2\sim3)ml$ HCl，加$(0.05\sim0.1)g$ Na_2SO_3，煮沸，驱除 SO_2，加3ml 5% $FeCl_3$，NH_3 水中和至Cd、Zn氨合物溶解，过滤，用5% NH_4Cl 洗沉淀，溶解氢氧化物沉淀，稀至50ml后测定	18
镉铅锡	In^{3+}	Cd中：$1mol \cdot L^{-1}$ KI-$0.01mol \cdot L^{-1}HCl$	$(5\sim0.01)\%$ $[(0.05\sim0.001)mg \cdot ml^{-1}]$	$E_p=-0.56V$	19
		Pb中：$1mol \cdot L^{-1}$ KCl-$0.01mol \cdot L^{-1}HCl$	$(5\sim0.02)\%$ $[(0.05\sim0.0002)mg \cdot ml^{-1}]$	$E_p=-0.61V$	
		Sn中：$1mol \cdot L^{-1}$ HCl 或 $2mol \cdot L^{-1}$ $HClO_4$-$0.5mol \cdot L^{-1}NaCl$	$(5\sim0.2)\%$ $[(0.010\sim0.0004)mg \cdot ml^{-1}]$	$E_p=-0.60V$	
高纯铬	Sn^{4+}	40ml $3.75mol \cdot L^{-1}$ HCl-1ml $2.5\times10^{-3}mol \cdot L^{-1}$四苯基氯化砷于50%乙醚中的溶液	电解高纯铬：$2.8\mu g \cdot ml^{-1}$ 99.99%普通铬：$1.2\mu g \cdot ml^{-1}$	试样1g溶于HCl，冷却，Cr^{2+}、Sn^{2+}用空气和以 Br_2 饱和的HCl氧化为 Cr^{3+} 和 Sn^{4+}，调节酸度至 $8mol \cdot L^{-1}$ HCl，过阴离子交换柱，先用HCl洗，再用 HNO_3 洗提 Sn^{4+}，加$(1+10)H_2SO_4$蒸发至冒烟，残渣溶于支持电解质后测定	20
铟	Pb^{2+}，Cd^{2+}，Zn^{2+}	$1mol \cdot L^{-1}H_3PO_4$-$0.5mol \cdot L^{-1}HNO_3$-$0.5mol \cdot L^{-1}$ NH_4NO_3	$(0.05\sim0.25)mmol \cdot L^{-1}$	卤素不应存在	21
铀	Cu^{2+}，Pb^{2+}，Cd^{2+}，Zn^{2+}，Ni^{2+}，Co^{2+}，Fe及Mn	(1) $0.5mol \cdot L^{-1}$ $HClO_4$，$0.001mol \cdot L^{-1}HCl$ 和 $0.01mol \cdot L^{-1}$酒石酸 (2)氨性溶液	$(10^{-1}\sim10^{-2})\mu g \cdot ml^{-1}$	(1)铀试样溶于 HNO_3，用磷酸三丁酯-CCl_4 萃取除去U，各种杂质留于水层，水溶液+$HClO_4$ 蒸干，并溶于电解质混合液(见第三栏)；Cu，Pb，Cd，Zn峰电位值分别为-0.18，-0.60，-0.80及$-1.18V$ (2)Cd，Ni，Co，Zn，Fe，Mn峰电位值分别为-0.70，-1.01，-1.18，-1.25，-1.40及$-1.57V$	22
锆	Cu^{2+}，Pb^{2+}，Cd^{2+}，Ni^{2+}，Zn^{2+}	$0.3mol \cdot L^{-1}HCl$-$0.25mol \cdot L^{-1}$吡啶	Cd：$(0.5\sim5)\mu g \cdot ml^{-1}$ Ni：$(1.5\sim12)\mu g \cdot ml^{-1}$ Zn：$(1\sim6)\mu g \cdot ml^{-1}$	试样溶于 HNO_3，HF；Cu，Pb，Cd，Ni，Zn以二乙基二硫代氨基甲酸酯络合物用丙酮在pH9柠檬酸盐缓冲液中萃取后测定，$>2.7\mu g \cdot ml^{-1}$Co干扰Zn的测定，峰单位分别为$-0.67V$，$-0.83V$，$-1.08V$	23
		$0.5mol \cdot L^{-1}$ H_3PO_4，$0.25mol \cdot L^{-1}$ 吡啶-H_3PO_4 及 $0.1mol \cdot L^{-1}$吡啶	Ni：$(1.5\sim18)\mu g \cdot ml^{-1}$	试样处理同上	
		$0.5mol \cdot L^{-1}H_3PO_4$	Cu：$(0.4\sim4)\mu g \cdot ml^{-1}$ Pb：$(1.0\sim1.5)\mu g \cdot ml^{-1}$ Cd：$(0.5\sim8)\mu g \cdot ml^{-1}$ Zn：$(0.5\sim5)\mu g \cdot ml^{-1}$	试样处理同上	
铍-铜合金	In Ga	$1.0mol \cdot L^{-1}$ KSCN-$0.6mol \cdot L^{-1}$ HCl		Cu^{2+}，Co^{2+}，Zn^{2+}，磺基水杨酸，EDTA，硫脲及 H_2O_2，干扰测定。In及Ga峰电位值分别为-0.63，$-0.87V$	24
铁-铌	Nb	浓HCl		试样溶于HF，蒸发至近干，再溶于浓HCl Fe^{3+}用 $SnCl_2$ 还原至 Fe^{2+} 消除干扰	25

续表

分析试样	被测定物质	支持电解质	灵　敏　度	方法、条件、干扰	文献
锡-铅-镉合金(主要成分为锡铅)	Cd^{2+}	1mol·L^{-1}HCl+0.05mol·$L^{-1}H_2C_2O_4$	(0.5～5×10^{-4})mol·L^{-1}	试样中的Cd是在(0.1～0.2)mol·L^{-1} HCl中用$H_2C_2O_4$将Pb沉淀为草酸铅除去而Sn则为草酸所掩蔽后来测定的，Cd^{2+}峰电位为-0.65V(对Hg池而言)	26
钢铁(或铁矿石)	Sn	HCl在(-0.3～-0.6)V记录极谱	>0.01%	在Pb存在时测定Sn，Pb的扩散电流由共沉淀铅为硫酸盐使之抑制；可取0.5gFe或钢样用15mlHCl(1+1)破坏，加2mlH_2SO_4(1+1)，加2ml25% $BaCl_2$，稀至25ml后测定；如为铁矿用Na_2O_2熔融处理，共存元素没有或很少影响	27
钢铁	Ga^{3+}	0.3ml60%$HClO_4$ 5.0ml50%NH_4SCN	绝对误差<0.005%	1g试样，用HCl+HNO_3混合物破坏，加$HClO_4$蒸发至冒烟，加抗坏血酸还原Fe^{3+}，Ga^{3+}用甲基异-丁酮萃取，H_2O反萃取重复此步，缓和蒸发除水，加支持电解质，通N_2，在(-0.55～-0.85)V记录，Ga峰电位在-0.75V	28
钢	Ti	4%$H_2C_2O_4$ 及 0.72mol·$L^{-1}H_2SO_4$	(0.001～0.1)%①	试样用HCl，HNO_3及HF破坏，用$HClO_4$处理至冒烟后，加EDTA掩蔽Fe^{3+}等氢氧化物沉淀后，加NH_4OH呈碱性以沉淀Ti，沉淀滤出溶于支持电解后测定；对含V试样，用$HClO_4$处理冒烟后，H_2O稀释，NaOH使呈碱性以除去V，Ti和Fe氢氧化物用$HClO_4$使之溶解，再以EDTA和NH_4OH处理	29
不锈钢耐热合金	Nb W	处理后试样液加10mlHCl-乙二醇+2ml2%动物胶，用HCl稀至100ml；在(-0.05～-0.07)V记录	(0.7～3)%Nb (2.5～7)%W	试样用王水破坏，再加HF及$HClO_4$热至冒白烟，以沉淀Nb和W，滤出沉淀，在热的5%KOH(含少量H_2O_2)中处理，煮沸浓缩至10ml以下，转移至容量瓶加支持电解质(见第三栏)	30
非铁冶金产品	Cu，Pb，Cd，Zn	0.5mol·$L^{-1}HClO_4$+1mol·$L^{-1}H_3PO_4$	—	允许产品含较大量的Sb，Sn，Co，W及其他元素仍能测定	31
	Tl^{+}	(1)2%H_2SO_4和7%H_3PO_4 (2)1mol·L^{-1} $(NH_4)_2SO_4$	—	有Cu存在时，应事先除去，在支持电解质(1)中，峰电位为-0.6V；在支持电解质(2)中，则为-0.37V	
	Cd^{2+}	1mol·$L^{-1}(NH_4)_2SO_4$或1mol·$L^{-1}NH_4Cl$	—	有相当量的Cu存在时，Cd仍能测定，峰电位为-0.6V	
白色冶金产品	Cu^{2+}，Pb^{2+}，Cd^{2+}，Zn^{2+}，(矿石及浓缩物)	$HClO_4$蒸发后的试样液加28mlH_3PO_4(1+3)水稀至100ml②；取部分分析	(0.001～3)%①	(0.1～0.5)g试样以几滴Br_2的HCl+HNO_3破坏处理，过滤，滤液+$HClO_4$蒸发后加少量H_2O，加支持电解质；Cu，Pb，Cd，及Zn峰电位分别为：-0.1，-0.45，-0.73及-1.14V	32
	Pb^{2+}(黄铜，青铜，镍)	H_3PO_4(组成同上)	(0.0001～0.001)%①	(1～2)g试样溶于(1+3)HNO_3，H_2O稀释，NH_4OH沉淀Pb及Fe，如有必要加足够Fe，使m(Fe)：m(Pb)≈10：1，若有大量Mn存在，沉淀前加NH_4Cl。滤出沉淀，H_2O洗，HCl溶，加$HClO_4$蒸发，加少量H_2O，加支持电解质	

续表

分析试样	被测定物质	支持电解质	灵敏度	方法、条件、干扰	文献
白色冶金产品	Pb^{2+} 及 Cu^{2+}（铊及铊浓缩物）	H_3PO_4（组成同上）	—	试样溶于 HCl 和 HNO_3(10+1)，Sb 高时加几滴 Br_2，破坏蒸发(2～3)次至湿盐状，加(1+1)HCl 使体积为 10ml，加 25% NaOH25ml，稀至 100ml，滤出沉淀，以后手续同上；Cu 峰电位：−0.33V，Pb：−0.6V	32
	Pb^{2+} 及 Cu^{2+}（高纯铊）	H_3PO_4（组成同上）	—	破坏试样手续同上，蒸至 5ml，加 5ml 浓 HCl，50mlH_2O，冷却，加 20%NaOH 至 TlOH 沉淀溶解，如有乳白色多加(2～3)滴，搅拌下加 5ml 5% Na_2S，沸水浴上使 Cu、Pb 硫化物凝聚，滤出，溶于含 H_2O_2 的热的(2+1)HCl 中，加 $HClO_4$ 蒸发，以后手续同上	
	Cu^{2+}，Cd^{2+}，Zn^{2+}（在有有机物存在时）	H_3PO_4（组成同上）	—	破坏有机物手续同矿石及浓缩物的处理。在除去有机溶剂（萃取后）的滤液和残渣中加 2ml(1+1)H_2SO_4 蒸至冒烟，再加 $HClO_4$ 蒸发，以后手续同上	
	Pb^{2+} 及 Cu^{2+}（硒中）	H_3PO_4（组成同上）	—	用 HNO_3 破坏试样，以 HCl 蒸发除去绝大部分的 Se；加 $HClO_4$ 蒸发，以后手续同上	

① 检测范围。

② 在有相当量的铁存在时，则在配成 100ml 之前；加 4ml 44%$Na_2C_4H_4O_6$ 及 35ml 20%NaOH。

三、矿石中金属离子的测定

表 9-3 矿石中金属离子的测定

分析试样	被测定物质	支持电解质	灵敏度	方法、条件、干扰	文献
黄铜矿、闪锌矿、硫镍铁矿、磁黄铁矿	Cu、Cd、Ni、Zn、Co	1mol·$L^{-1}$$NH_4Cl$-1×$10^{-3}$mol·$L^{-1}$丁二酮肟，pH9	检测限 (0.1～0.2)μg·ml^{-1}	50mg 矿样用 HNO_3、Br_2、HCl 相继处理，残渣用 1mol·L^{-1}HCl 浸出并稀释至 25ml (1)对 c(Ni)≥0.2μg·ml^{-1} 的溶液，用 25%NH_3·H_2O 中和后，加 1ml 饱和 Na_2SO_3，用 1mol·$L^{-1}$$NH_4Cl$ 稀至 25ml (pH9)，在(−0.1～−1.3)V 记录极谱，Zn 与 Co 波重合，Zn 浓度可在测 Co 后计算 (2)对低 Ni 含量的矿物，在用 NH_4Cl 稀释前加 0.2ml 的丁二酮肟。在 m(Co)：m(Zn)>3 时，所有金属能显示分开的波 (3)Co 的测定是取(1～2)ml 浸出液，加 3ml 丁二酮肟及 1mlNa_2SO_3，用 1mol·L^{-1} NH_4Cl 稀至 25ml，在(−0.9～−1.15)V 间记录极谱	33
铅精砂等	Cd^{2+}	HCl(0.3g 还原 Fe 粉)	—	0.5g 精砂 0.2g 块或粉状物，或烧结块或 1g 渣溶于 15ml 王水，蒸发至小体积加 15mlH_2SO_4(1+1)蒸至冒烟，加少量 KBr，冷却，加 H_2O 煮沸至硫酸盐溶，冷后加 4ml (1+1)HCl，稀至 50ml；(−0.5～0.8)V 记录极谱	
含铌的矿渣（或炉渣）	Nb	浓 HCl	(18.1～27.3)mg/(28～42.4)mg 试样（实测值）	试样溶于 HF，蒸发至几乎近干，并使其溶于浓 HCl	25

续表

分析试样	被测定物质	支持电解质	灵　敏　度	方法、条件、干扰	文献
铜和钼精砂	Re	经处理过的试样溶液+0.3gNa_2HPO_4+0.37gKCl + 0.3ml 10%Na H_2PO_4 用H_2O稀至一定体积，pH=7～8	≤10^{-4}%	(3～5)g试样在瓷坩埚中加3倍量的CaO，置于冷闷炉逐渐加热至(600～700)℃，烧结2h，烧结块用H_2O保持恒定水平煮沸提浸1h，过滤，滤液蒸至(10～15)ml，移至容量瓶，加支持电解质缓冲液，稀至一定体积，取部分于电解池通丙烷-丁烷混合物5min，Re用添加法测定，于(−1.3～−1.8)V记录极谱	
地球化学试样	Sn^{4+}	5mol·L^{-1}HCl(无须除氧)	(10^{-3}～10^{-6})mol·L^{-1}	试样用Na_2O_2在镍坩埚中熔融处理 采用高频、相-敏，短控制滴下时间：3电极，(500～1000)Hz，滴下时间0.24s，交流电压10mV P-P(800Hz)	34
独居石砂	Th^{4+}	pH3，$ClCH_2COOH$及其钠盐缓冲液	—	利用Th与Cu-EDTA的交换反应放出Cu，测定Cu从而计算Th的含量 Ce^{4+}的干扰用NH_2OH或抗坏血酸消除；可在稀土离子存在下测定Th	35
某些矿物	U^{6+}，Pb^{2+}	硫酸酸化(无须除氧)	—	试样在锆坩埚中用Na_2O_2或氟化锂/硼酸熔融处理采用高频、相-敏、短控制滴下时间：3电极，500Hz，滴下时间0.16s，交流电压，10mV P-P	34

四、其他物质中微量元素的测定

表9-4　其他物质中微量元素的测定

分析试样	被测定物质	支持电解质	灵　敏　度	方法、条件、干扰	文献
半导体材料	In^{3+}	1mol·L^{-1}HBr，1.5mol·$L^{-1}$$H_3PO_4$(或2.5mol·$L^{-1}$HCl，0.7mol·$L^{-1}$酒石酸)	2×10^{-7}mol·L^{-1}		36
镓、铟、磷化物，砷化铟，三氧化二砷	S^{2-}	S被转化成H_2S，在N_2气流中蒸出吸收于10ml的0.6mol·L^{-1}KOH及0.16mol·$L^{-1}$$NH_2OH$·HCl溶液中，直接用交流极谱测定	允许测定0.1μg 10ml/S，相对标准偏差<33%	试样(0.5～1)g：In(添加2ml0.1mol·L^{-1} $CuCl_2$)、Ga(添加1ml 0.1mol·$L^{-1}$$CuCl_2$及100mg$SnCl_2$·$2H_2O$)，InP、InAs及$As_2O_3$溶于50～100ml还原混合物③加热在$N_2$气流下蒸馏出$H_2S$使之吸收后测定	37
二氧化铀	U^{6+}	1.5mol·L^{-1} H_2SO_4-3mol·L^{-1} H_3PO_4	>0.5%	U^{4+}，Pb^{2+}，Fe^{3+}，V^{5+}，Ni^{2+}(很少量的Cu)不干扰；Cu，Mo干扰	38
浓磷酸($P_2O_5$77.6%按质量计)	Cd^{2+}及Cu^{2+}	H_3PO_4		130℃，Cd，Cu峰电位分别为−0.85V及−0.17V(vs. Pt丝圈电极)	39
	Pb^{2+}			130℃，当Pb从1.3mmol·L^{-1}→5.2mmol·L^{-1}时，峰电位从−0.71V→−0.79V	

续表

分析试样	被测定物质	支持电解质	灵敏度	方法、条件、干扰	文献
铜阳极泥	Bi^{3+}、Cu^{2+}、Pb^{2+}及Sb^{3+}	HCl		0.5g 试样溶于(1+1)HNO_3，加10ml(1+1)H_2SO_4蒸发至冒SO_3烟，加10ml(1+1)HCl及1g酒石酸稀至100ml，通H_2S沉淀Bi,Cu,Pb及Sb，沉淀加10%Na_2S，过滤，沉淀用1%Na_2S洗 ①滤液加H_2SO_4蒸发至干，残渣溶于稀HCl，加$NH_2OH \cdot HCl$加热以还原硒，于(−0.1～−0.3)V测Sb ②沉淀溶于HNO_3-Br_2，并转化成Bi,Cu,Pb的氯化物，加HCl于(0.0～−0.6)V记录测Bi,Cu,Pb	40
水泥	Zn^{2+}	1.0mol·$L^{-1}H_3PO_4$	检出限为0.001%	试样溶于含0.5gNH_4Cl的5mlHCl，加热，滤去SiO_2，用H_2O稀释滤液，取部分加2.5ml20%柠檬酸三铵，用NH_4OH调节pH为9，用等体积的0.01%双硫腙-C_6H_6萃取Zn，用10ml 0.05%Na_2S溶液洗两次，H_2O洗一次，将Zn反萃取于2mol·$L^{-1}H_3PO_4$	41
	Cd^{2+}	1.0mol·L^{-1} H_3PO_4	检出限为0.001%(校正曲线直至4.0μgCd^{2+}/毫升仍有线性关系)	试样用$HClO_4$破坏，将形成的硅胶过滤掉；Cd^{2+}在pH10和$Fe(OH)_3$共沉淀，并用1:200H_2SO_4溶解[(50～200)μgCd^{2+}用5mgFe^{3+}使之共沉淀] Al1000、Fe^{3+}400、F^{2+}1000、Ca或Mg100μg·ml^{-1}以及水泥中的其他元素Zn、Cu、Pb等不干扰Cd^{2+}的测定	42
硫化橡皮，橡胶	S^{2-}	支持电解质-溶剂混合物包括：CH_3OH(63%)，C_6H_6(27%)，吡啶(8.5%)及浓HCl(1.5%)以体积计	—	橡胶中的游离S首先用苯萃取，在用碱的水溶液振摇萃取除去β-巯基苯并噻唑后，加电解质-溶剂混合物测定S	43
汽油	Pb	1.2mol·L^{-1}HCl	—	取5ml试样加10mlHCl在一萃取器中萃取30min后，冷至室温，稀至100ml，于(−0.1～−0.8)V记录极谱	44
汽车废气	Pb	1.2mol·L^{-1}HCl		汽车废气用20ml 1.2mol·L^{-1}HCl在特殊萃取器内萃取60s，萃取液冷至室温，用1.2mol·L^{-1}HCl稀至25ml后测定，Pb的E_p=−0.41V(vs. Hg池电极)	45
润滑油	Pb^{2+}、Zn^{2+}	$HClO_4$-HCl		将润滑油样品在$HClO_4$-HCl中萃取后测定，从(0.0～−1.5)V(vs. Hg池)记录极谱	46
石油	V	2mol·L^{-1}KSCN-0.45mol·$L^{-1}H_2SO_4$		在石油中V以卟啉络合物形式存在。取10ml试样，用20ml支持电解质在分液漏斗中振摇10min，萃取液用支持电解质稀至25ml从(0.0～−0.8)V(vs. Hg池)记录极谱	47

五、某些有机物质的测定

表 9-5 某些有机物质的测定

分析试样	被测定物质	支持电解质	灵 敏 度	方法、条件、干扰	文献
不饱和酮和醛	(Cyclamen)仙客来醛、亚苄基丙酮、亚胡椒基丙酮、亚香草基丙酮、亚异香草基丙酮、波旁醛(bouvbonal)丙酮、亚香草基、亚异香草基	于 50%乙醇中的 0.25mol·L^{-1}四甲基溴化铵－0.16mol·L^{-1}布里顿-鲁宾逊(Britton-Robinson)缓冲液	$(0.1\sim1.0\times10^{-3})$ mol·L^{-1}		48
2,6-二替代的环己酮	二苄基-二胡椒基-二亚香草基-二亚异香草基-二波旁醛-脂环己酮类	于 80%乙醇中的 0.25mol·L^{-1}NaBr-0.04mol·L^{-1}布里顿-鲁宾逊(Britton-Robinson)缓冲液	$(0.1\sim1.0\times10^{-3})$ mol·L^{-1}	峰电位分别为－1.24，－1.25，－1.36，－1.25及－1.32V	
	紫草宁	含 0.1mol·L^{-1} LiCl 的 65%乙醇中，pH7.2	$(0.1\sim1.0\times10^{-3})$ mol·L^{-1}	2 个峰的峰电位值为－0.37V 及 0.61V	
	α-酞酰亚胺基戊二酰亚胺(Thalidomide)	含 0.1mol·L^{-1} LiCl 的 80%乙醇中	$(0.1\sim1.0\times10^{-3})$ mol·L^{-1}	峰电位值为－1.33V	
有机汞混合物	乙基氯化汞甲氧基乙基氯化汞	含布里顿-鲁宾逊(Britton-Robinson)缓冲液的 0.1mol·L^{-1} KNO_3，0.01%动物胶 pH1.9 或 10	$<3\times10^{-4}$mol·L^{-1}	pH<2.9 时甲氧基乙基氯化汞只有一波，其峰电位为乙基氯化汞的第一波的峰电位值的一半，在 pH 为 10 时有两个波，甲氧基乙基氯化汞和乙基氯化汞二者的第一波的峰电位重合，混合物的扩散电流为两者单独在相同条件下的扩散电流之和，因而可分别测定二者	
		pH<2.9，缓冲液和支持电解质同上	$<2.5\times10^{-4}$mol·L^{-1}偏差≈1.5%		
二丁基氯化锡(Bu_2SnCl_2)	三丁基氯化锡(Bu_3SnCl)	2-丙醇	约 0.1%①	在二丁基氯化锡中含量少至 0.1%的三丁基氯化锡可以测定	
硫化物矿石的选择性浮选剂	黄原酸盐	丙酮中的 0.1mol·$L^{-1}$$NaClO_4$	10^{-3}mol·L^{-1}	两个很好的氧化波，峰电位值分别为＋0.07V 及－0.36V	49
	双乙基黄原酸	丙酮中的 0.1mol·$L^{-1}$$NaClO_4$	10^{-3}mol·L^{-1}	一个很好的还原波，峰电位值为－0.40V	
	硫黄原酸酯(Sulfur Xanthate)	丙酮中的 0.1mol·$L^{-1}$$NaClO_4$	10^{-3} mol·L^{-1} 在－1.07V 的波，检出限量为 10^{-6}V	两个很好的还原波，峰电位值分别为－0.37V 和－1.07V	
表面活化剂嘣嘎哪，OP-7② 和 N-十六(烷)基吡啶鎓	阴离子的	阴离子指示剂 PbO_2^- 1mol·L^{-1}KOH	—	测定胶束形成的临界浓度(c_{mc})	50
	非离子的	可用 Cd^{2+}，TeO_3^{2-}，或 PbO_2^{2-} 作指示离子	—		
	阳离子的	阳离子指示剂 Cd^{2+} 0.2mol·L^{-1} NH_3-乙酸盐缓冲液 pH8	—	离子例如 PbO_2^{2-} 可与鎓化合物络合、干扰 c_{mc}的测定	

续表

分析试样	被测定物质	支持电解质	灵 敏 度	方法、条件、干扰	文献
汽油中的防震化合物	$(C_5H_5)Mn(CO)_3(MeC_5H_4)Mn(CO)_3$	4%三乙醇胺(TEA)+0.5mol·L^{-1}KOH	—	试样在含有30%Br_2的CCl_4溶液中加热，破坏防震化合物，而锰用0.1 mol·L^{-1} HNO_3萃取，溶液用0.1mol·L^{-1}NaOH中和后，加支持电解质，通空气加热20min，使$Mn(TEA)_2^{2+}$氧化为$Mn(TEA)_2^{3+}$，记录极谱，其中第一波($Mn^{3+}\rightarrow Mn^{2+}$)用于测定，峰电位值为−0.3V(对Hg池)	51
药剂	苯巴比妥	含有1mol·L^{-1} KNO_3的硼酸盐缓冲液(pH8)	—	在广泛的各种药物存在时，无须事先加以分离，即可直接测定，准确度为2%	52
眼药	乙基汞基硫代水杨酸钠	0.1mol·$L^{-1}$$NaClO_4$ pH为9	(0.2～3)mg/100ml① 乙基汞基硫代水杨酸钠在点眼药中的含量	无须事先分离，峰电位值为−0.73V(对Hg池而言)	53
杀鼠灵(Warfarin)	3[α-苯基-β-乙炔基]-4-羟基香豆素	NaAc-HAc	8×10^{-5}～5.4×10^{-4}mol·L^{-1} 80μg·ml^{-1}可测变动系数为1.10%	峰电位值大约为−1.25V	54

① 测定的浓度范围或实测值，而非检测下限。

② OP——聚乙二醇辛基苯基醚。

第二节　方波极谱

一、水及模型溶液中微量元素的测定

表 9-6　水及模型溶液中微量元素的测定

分析试样	被测定物质	支持电解质	灵 敏 度	方法、条件、干扰	文献
河水	Pb^{2+}	0.5mol·L^{-1} $NaClO_4$-0.005mol·L^{-1}NaF，pH3	1×10^{-8}mol·L^{-1}	不含或含很少量有机物的水，加支持电解质后直接测定；含大量有机物的试样，用浓HNO_3-$HClO_4$处理，加热至冒$HClO_4$烟，NaOH调节pH至3，加支持电解质测定	55
工业水	S^{2-}	0.09mol·L^{-1} EDTA-1.0mol·L^{-1} NaOH	10^{-6}mol·L^{-1}	加支持电解质后直接测定 100倍量的SO_4^{2-}，SO_3^{2-}，$S_2O_3^{2-}$，SCN^-，I^-，Br^-，Cl^-不干扰测定	56
海水	Pb^{2+}	2mol·L^{-1}HCl	0.002μg·ml^{-1}	(20～1000)ml[含(0.6～3.15)μgPb^{2+}]试液，加4mg Zr^{4+}，用NH_3调节至pH9，过滤，沉淀溶于25ml 4mol·L^{-1}HCl，用水稀至50ml，取部分溶液测定，Pb峰电位在−0.45V(vs. Hg池电极) Cd^{2+}不干扰，Fe^{3+}显著干扰	57
海水	Cu^{2+}	1mol·L^{-1}HCl		(20～1000)ml(含0.6～3.15μg Cu^{2+})试液，加5mgZr^{4+}，用NH_3调节pH9，过滤，沉淀溶于25ml 2mol·L^{-1}HCl，用H_2O稀至50ml，取出部分测定，Cu峰电位为−0.26V(vs. Hg池电极)，Cd^{2+}不干扰，Fe^{3+}和Bi^{3+}显著干扰	58

续表

分析试样	被测定物质	支持电解质	灵　敏　度	方法、条件、干扰	文献
工业水，废液及废水	CN^-	0.3mol·$L^{-1}KNO_3$	4×10^{-6} mol·L^{-1}（实测值）	(1)CN^-用蒸馏法蒸馏出并吸收于 20ml 1mol·L^{-1} K_2CO_3及 3gKNO_3混合液中，直至馏出液达 100ml，不通N_2记录极谱 (2)CN^-蒸馏出并吸收于20ml 0.75mol·L^{-1}KOH 及 3.5gKNO_3混合液中，直至馏出液达 100ml，通N_2(10～15)min，记录极谱，峰电位 −0.29V(vs. SCE) (3)水中氰根离子直接测定。100 倍量的Cl^-、SO_4^{2-}，SO_3^{2-}，＞10 倍量的Br^-，SCN^-干扰测定	59
模型溶液	Cu^{2+}、Sb^{2+}	1mol·L^{-1}柠檬酸或 0.1mol·L^{-1}HCl	xμg	在 1mol·L^{-1}柠檬酸溶液中，Cu^{2+}和Sb^{3+}的峰电位分别为−0.20 和(−0.55～0.65)V，互不干扰；若用 HCl 为支持电解质，当其浓度大于 0.1mol·L^{-1}时，Sb^{3+}的峰分裂为二，其中之一与Cu^{2+}峰重合	60
	Pb^{2+}、Sn^{2+}或Sn^{4+}	1mol·L^{-1}柠檬酸	Pb^{2+}可测至 0.02mg·L^{-1}（允许有 60 倍量Sn^{4+}存在）	在 1mol·L^{-1}柠檬酸溶液中Sn^{2+}和Pb^{2+}的峰电位分别为−0.26V 和−0.70V(vs. 汞池电极)，若有O_2溶于溶液则Sn^{2+}氧化为Sn^{4+}，Sn^{4+}与Pb^{2+}峰电位分别为−0.56V 和−0.80V，可同时测定	61
	Sb	2mol·L^{-1}HCl	0.05μg·ml^{-1}	于含有(0.60～3.15)μgSb 的试样溶液(20～500)ml 加入 32mg 的二氯氧化锆，用NH_3·H_2O调节至 pH9.7，过滤，沉淀溶于 25ml 4mol·L^{-1}HCl，用水稀至 50ml，取出部分测定；Bi、Cu、Fe 干扰测定	62
	Sn	2mol·L^{-1}HCl	0.005μg·ml^{-1}	试液前处理同 Sb。Pb、Bi、Tl 干扰测定	63
	Ti	(0.5～0.7)mol·L^{-1}柠檬酸钠，pH＝5.8～6.3	(2.5×10^{-6}～3×10^{-5})mol·L^{-1}	直接测定。K^+(以硫酸盐、氯化物、硝酸盐存在)，Cu^{2+}，Sb^{3+}，Bi^{3+}和Pb^{2+}不干扰，但MoO_4^{2-}，PO_4^{3-}干扰测定	64
	V	10mol·$L^{-1}H_2SO_4$		V(Ⅳ)→V(Ⅱ)峰电位−0.8V(vs. 汞池电极)	65
	CNO^-	3mol·$L^{-1}NaClO_4$	(2×10^{-5}～1.4×10^{-4})mol·L^{-1}	试液中 0.01mol·L^{-1}NaOH 或 0.01mol·$L^{-1}HClO_4$调节 pH＝6～8，加入支持电解质及 0.01%动物胶，通$N_2$15min，取部分在 5℃测定；1×10^{-4}mol·L^{-1} CNO^-峰电位＋0.27V；Cl^-，SCN^-峰电位与CNO^-的相当，故干扰测定；I^-、$S_2O_3^{2-}$也干扰测定	66

二、金属及合金中微量金属元素的测定

表 9-7 金属及合金中微量金属离子的测定

分析试样	被测定物质	支持电解质	灵 敏 度	方法、条件、干扰	文献
高纯铝(99.99%或99.999%)	Cu^{2+}、Pb^{2+}、Zn^{2+}	HCl	Cu：10^{-5}% Pb：(10^{-4}～10^{-5})% Zn：(10^{-3}～10^{-4})%	(1) 1.0g样品在40ml 6mol·L^{-1}HCl、2ml3%H_2O_2和8ml 0.1%$HgCl_2$中加热，全溶，H_2O稀至100ml，取出部分试液测定，Cu，Pb及Zn峰电位分别在－0.26、－0.48及－1.05V (2) 1.0g样品在15ml 15% NaOH中加热并溶解，加35ml (1＋1) HNO_3，用水稀至100ml，取部分测定，Cu，Zn峰电位同方法1，Pb峰电位在－0.65V	67
镉	Zn^{2+}	0.1mol·L^{-1}KCl	0.002%	0.5g试样于5ml (1＋1) HNO_3，蒸发至干，加2ml (1＋1) HCl再蒸发至干，溶于10ml 0.5mol·L^{-1}KCl中，用H_2O稀至50ml，取部分溶液通N_2 10min后测定	68
高纯铬	Cu^{2+}、Zn^{2+}	1mol·$L^{-1}$$NH_4Cl$-1mol·$L^{-1}$$NH_4OH$-0.05mol·$L^{-1}$$Na_2SO_3$	μg·ml^{-1}级	试样溶于HCl中，用$KClO_3$氧化，通过阴离子交换树脂吸附Cu和Zn，用1mol·L^{-1} HNO_3洗脱，用双硫腙萃取，使Cu、Zn与Cr分离，萃取液蒸干，再用HNO_3及$HClO_4$处理，加支持电解质，在H_2气氛下测定Cu及Zn	69
纯锡	Cu^{2+}、Pb^{2+}、In^{3+}、Zn^{2+}	1mol·L^{-1}KCl	Cu：0.0009% Pb：0.0029% In：0.0084% Zn：0.001%	20mg试样，溶于稀HCl和2mlBr_2在浓HCl中的饱和溶液，蒸发至干，以挥发性溴化物形式除去锡，用10mlBr_2-HCl混合物重复此手续，然后用几滴密度1.20mg·ml^{-1} HNO_3处理残渣，蒸干，最后溶于5ml浓HCl，加8gKCl，水稀至100ml，取部分通N_2后测定	70
锆金属	Cu^{2+}、Mo	HNO_3	Cu：＜50μg·ml^{-1} Mo：＜50μg·ml^{-1}	0.1g试样加热(70℃)溶于5ml水和0.5ml氟硼酸混合物中，加10mlHNO_3(特纯试剂)及0.5ml 25%过硫酸铵，微沸5min，冷却，稀至100ml，记录极谱，Cu、Mo的峰电位分别为－0.35V，－0.50V	71
锆金属	Zn^{2+}	1mol·L^{-1}HCl	＜100μg·ml^{-1}	溶0.1g试样于5ml H_2O和0.5ml氟硼酸混合物中热至70℃以助溶解，用约0.1ml的Br_2氧化(加于冷溶液中)，微温直至Br_2挥发，冷却，加1.0ml 1mol·L^{-1}盐酸，稀至10ml记录极谱，Zn峰电位值约在－1.06V	
锆及铪金属	W	HCl	＜100μg·ml^{-1}	溶0.1g试样于5ml密度1.18mg·ml^{-1}的HCl中，2ml及0.25ml氟硼酸的混合物中，热至约70℃以助溶解，加0.5ml 25%过硫酸铵溶液，微沸5min，冷却，稀至10ml记录极谱，W峰电位值在－0.57V。 0.5%Mo存在不干扰c(W)＜100μg·ml^{-1}的测定	

续表

分析试样	被测定物质	支持电解质	灵　敏　度	方法、条件、干扰	文献
铅金属	Cu^{2+}	HNO_3		溶 0.1g 试样于 5.0mlH_2O 及 0.5ml 氟硼酸混合物中，热至 70℃以助溶解，加 2.0ml HNO_3（晶体管一级），微沸 5min，冷却，稀至 25ml，记录极谱，Cu 峰电位值在－0.35V	72
	Cd^{2+}	HCl	(2～10) μg・ml^{-1}	溶 0.1g 试样于 5.0ml 1mol・L^{-1}HCl 及(0.3～0.4) ml 氟硼酸混合物中，热至 70℃以助溶解，用 0.2ml 的浓 HNO_3 氧化，微沸 5min 以除去亚氮的氧化物，冷却，稀至 10ml，记录极谱，Cd 峰电位值在－0.67V	
电解金	Bi^{3+}、Cu^{2+}、Pb^{2+}	1mol・L^{-1}HCl	Bi：－0.0002% Cu：（－0.0003～0.0005）% Pb：－0.0006%	从试样的 HCl 溶液中用乙醚萃取金，使其与 Bi，Cu，Pb 分开，然后在 1mol・L^{-1}HCl 中测定，电解金中的其他杂质不干扰测定	73
汞	Cu^{2+}	0.5mol・L^{-1} NH_4OAc-0.1mol・L^{-1}酒石酸		样品处理成溶液后，在支持电解质存在下直接测定。汞的干扰可加聚丙烯胺、琼脂或两者混合物来消除	74
金属钼或三氧化钼	Pb^{2+}、Cd^{2+}	$HClO_4$	8×10^{-5}～5×10^{-7}	钼粉 (0.5～1) g 用 (1+1) HCl (6～12) ml，滴加 (1.5～3) ml 浓 HNO_3 分解（三氧化钼则以 H_2SO_4，K_2SO_4 分解），加 5ml 50%柠檬酸，以氨水调节 pH＝8～9，用苯萃取铅镉的二苯基硫巴腙螯合物，以 0.3mol・$L^{-1}$$HClO_4$（含有 0.009mol・$L^{-1}$HCl）溶液反萃取，取反萃取溶液为底液进行测定，Pb 和 Cd 峰电位值分别为－0.62V 和－0.82V（对汞池阳极而言）	75
高纯铀	Cu^{2+}、Cd^{2+}、Pb^{2+}、Zn^{2+}	0.5mol・L^{-1} H_3PO_4	检出限：Cd^{2+} 或 Pb^{2+}，－0.25μg；Cu^{2+} 或 Zn^{2+}，－0.5μg	溶 0.5g 铀试样于 5ml 4mol・L^{-1}HCl，逐滴加 30%H_2O_2 至形成黄色液，蒸干，残渣溶于 2ml 4mol・L^{-1}HCl，转移至纤维素磷酸盐离子交换柱上，用 1mol・L^{-1}HCl 每分钟≤1ml 流速洗提杂质 Cu，Pb，Cd，Zn 收集 50ml 洗提液，蒸至小体积，冷却，加 4ml 浓 HNO_3、1ml 浓 $HClO_4$，蒸干，残渣溶于 10ml 0.5mol・$L^{-1}$$H_3PO_4$，通 N_2，在 (－1.0～－1.4) V 记录极谱，用标准加入法测定，Cu^{2+}，Pb^{2+}，Cd^{2+} 及 Zn^{2+} 峰电位值分别为－0.35，－0.76，－0.94 及 1.36V（对汞池阳极而言）	76

续表

分析试样	被测定物质	支持电解质	灵敏度	方法、条件、干扰	文献
铀	Cd^{2+}	$1mol \cdot L^{-1}KCl$	$(0.01\sim1.45)\mu g \cdot ml^{-1}$	2g铀试样加10ml蒸馏过的$6mol \cdot L^{-1}HCl$并逐滴加入$10ml30\%H_2O_2$，热至沸，试样全溶后蒸发至5ml，冷却，加$5mlH_2O$，溶液通过$10\times100mm$（$50\sim100$）目[①]的$Dowexl\text{-}X_4(Cl^-型)$树脂柱，流速$(1\sim1.5)ml/min$，用40ml $1mol \cdot L^{-1}HCl$及15ml0.5mol·$L^{-1}HNO_3$洗提UO_2^{2+}；然后取30ml 0.5mol·$L^{-1}HNO_3$洗提Cd^{2+}，洗提液蒸干，加2ml $1mol \cdot L^{-1}KCl$溶解残渣，通N_2，记录极谱，Cd^{2+}峰电位为$-0.62V$(vs.汞池电极)，用10ml 6mol·$L^{-1}HCl$测定试剂空白。测定$1\times10^{-6}mol \cdot L^{-1}$ Cd^{2+}时，$1\times10^{-4}mol \cdot L^{-1}$ UO_2^{2+}和$2\times10^{-5}mol \cdot L^{-1}$ Pb^{2+}不干扰测定	77
铀或铀化合物	Mn^{2+}	$1mol \cdot L^{-1}KOH$-$0.4mol \cdot L^{-1}$三乙醇胺	$(0.5\sim5.5)\mu g \cdot ml^{-1}$	取试样[含Mn在$(0.5\sim5.5)\mu g \cdot ml^{-1}$]1g，加10ml $6mol \cdot L^{-1}HCl$及10ml 30% H_2O_2（逐滴），热至沸，全溶后蒸发至5ml，冷却，加5ml浓HCl，调节酸度至$9mol \cdot L^{-1}$，将此溶液以$1.5ml \cdot min^{-1}$流速通过$1.2\times15cm$ $Dowex1\text{-}X_8$树脂柱(Cl^-型)，使UO_2^{2+}及Cu^{2+}吸附，然后以$9mol \cdot L^{-1}$ HCl洗提Mn^{2+}，收集60ml，蒸干，溶于$1mol \cdot L^{-1}$ KOH-$0.4mol \cdot L^{-1}$三乙醇胺，在$(-0.2\sim-0.7)V$记录极谱，Mn^{2+}峰电位在$-0.49V$(vs. SCE)，用10ml $9mol \cdot L^{-1}HCl$作空白 Ni^{2+}、Al^{3+}、Th^{4+}、Ti^{3+}、Cr^{3+}、V^{4+}、Ag^+及稀土离子不干扰测定	78
铀或铀化合物	Pb^{2+}、Ni^{2+}	$1mol \cdot L^{-1}KOH$-$0.1mol \cdot L^{-1}KCN$	Pb^{2+}：$(1\sim10)\mu g \cdot ml^{-1}$ Ni^{2+}：$(1\sim82)\mu g \cdot ml^{-1}$	前处理同上；洗提液蒸干，加5ml的$1mol \cdot L^{-1}KOH$-$0.1mol \cdot L^{-1}KCN$，通$N_2$5min，在$(-0.6\sim-1.6)V$记录极谱，Pb^{2+}，Ni^{2+}峰电位值分别为$-0.76V$，$-1.38V$(vs. SCE)，用10ml $9mol \cdot L^{-1}HCl$测空白，Mn^{2+}及铀中其他杂质不干扰	79
轻合金(锌-基合金、镁-基合金、铝-基合金、锡-基合金)	Cu^{2+}、Pb^{2+}、Cd^{2+}、Zn^{2+}	KCl	0.002%至1%的Cu、Pb、Cd、Zn的直接测定	对锌-基、镁-基、铝-基合金，可取(20~50)mg合金，直接溶于10ml $5mol \cdot L^{-1}HCl$及1滴H_2O_2以助溶解，冷却，加8gKCl，溶液用H_2O稀至100ml，取部分分析，通$N_2$10min记录极谱；锡-基合金的处理与测定同纯锡	80

续表

分析试样	被测定物质	支持电解质	灵　敏　度	方法、条件、干扰	文献
铝合金	Cu^{2+} Zn^{2+} Fe	HCl	Cu^{2+}：(1.4～4.1)% Fe、Zn：(0.1～1)%以上均为实测值	0.1g 试样溶于 $HCl-HNO_3$，蒸发至干，残渣溶于 5mlHCl，H_2O 稀释至 50ml，取部分测定 Cu 和 Zn，峰电位值分别为 −0.25V及 −1.05V；取另一部分溶液测定 Fe，蒸干，残渣溶于(1+1)HCl 用甲基异丁基酮萃取 Fe，再用 H_2O 反萃取 Fe，浓缩至约为 2ml，H_2O 稀至 25ml，用 0.5mol·L^{-1} NaOH 中和至甲基红-亚甲蓝终点，用 1ml(1+1)HCl 酸化，加 7.5g 柠檬酸钠，溶液用 H_2O 稀释至 50ml，取其中部分在 −0.3V 测定 Fe	81
铜基合金	Zn^{2+} Ni^{2+}	0.1mol·L^{-1}的 NH_4OH-0.2mol·L^{-1} NH_4Cl	Zn：(1.91～4.92)% Ni：(0.093～0.85)% (实测值)	125mg 试样，加 10mlHBr(密度 1.46mg·ml^{-1})，热至全溶，稍冷，加约 2mlBr_2，小心蒸干，冷后，加 5mlHBr，重复蒸干，加(2～3)滴浓 HNO_3 于残渣，加 H_2O 5ml，煮沸除 Br_2，用 5mlH_2O 稀释后加 NH_4OH(密度 0.88mg·ml^{-1})至碱性，用 1mol·L^{-1} NH_4OH-0.2mol·L^{-1} NH_4Cl 稀至 100ml，取出 5ml 加 0.1ml 饱和 Na_2SO_3 溶液在(−0.8～−1.5)V 间(对 SCE 而言)记录极谱，同时测定了 Zn 和 Ni，Cu 不干扰	82
	Pb^{2+}	NaOH	(0.41～0.81)% (实测值)	溶解 100mg 试样于 10ml 无铅 HCl(密度 1.16mg·ml^{-1})，然后加 5ml 饱和以 Br_2 的 HCl，蒸发至干，重复此一手续以完全除去锡，溶解残渣于 5ml 60%$HClO_4$ 及几滴 HNO_3(密度 1.42mg·ml^{-1})蒸发至 $HClO_4$ 冒烟，加 25ml 2.4mol·L^{-1} KCN-8mol·L^{-1} NaOH-0.4mg·$ml^{-1}$$Na_2SO_3$ 溶液，并用 H_2O 稀释至最后体积为 100ml，取出 5ml 极谱记录 Pb 的峰	
锆基合金	Pb^{2+}	H_2SO_4-HF-HNO_3	$<100\mu g\cdot ml^{-1}$	溶 0.1g 试样于 5ml 稀(1+4)H_2SO_4 和(0.3～0.4)mlHF 中，热至约 70℃以助溶解，用 0.2mlHNO_3 氧化，微沸约 1min 以除去亚硝烟，冷却，稀释至 25ml，通 $N_2$2min，在 25℃记录极谱，Pb 峰在 −0.78V	82
生铁，铸铁	Bi^{3+}	1mol·$L^{-1}$$HNO_3$-0.002mol·$L^{-1}$HCl	$(20\sim30)\mu g$	溶试样于(3+1)$HClO_4$+HNO_3，Fe 从(6～8)mol·L^{-1} HCl 中，用甲基异丁基酮萃取除去，并从 0.3mol·L^{-1} HCl 中用 10%二甲苯中的 Amberlite LA-I 萃取 Bi 使其由 Pb、Cu 和 Cd 中分出，用 3mol·$L^{-1}$$HNO_3$ 重萃取 Bi，然后在 1mol·$L^{-1}$$HNO_3$+0.002mol·$L^{-1}$HCl 中测定 Bi，W，V，Cr，Ti，As，Co 及 Ni 不干扰，分析时间(2.5～3)h	83

续表

分析试样	被测定物质	支持电解质	灵　敏　度	方法、条件、干扰	文献
生铁，铸铁	Cu^{2+}、Pb^{2+}	HCl	Cu^{2+}：(0.02～0.005)% Pb^{2+}：(0.002～0.0002)%	溶解1g试样于15ml HCl及5mlH_2O中，蒸发至干，残渣溶于6mol·L^{-1}HCl，过滤，滤液移至分液漏斗用30ml甲基异丁基酮以分去Fe，将水层移至另一分液漏斗并重复萃取；浓缩水层至约2ml，用HNO_3加热氧化破坏有机化合物，进一步浓缩并加2.5mlHCl，用H_2O稀至25ml，然后记录极谱。1g试样中含1%Mn，1%Cr，0.1%As可同时测定Cu及Pb；在样品中含0.1%Cu和0.0005%Pb可以定量测定Pb，测定Cu和Pb需时40min	84
钢	Cu^{2+}、Pb^{2+}、Cr^{6+}、Sn	5mol·L^{-1}HCl（测Sn、Cu）， 1mol·L^{-1}HCl（测Pb^{2+}）， 9mol·L^{-1}NaOH-6%甘露醇（测Cr^{6+}）	Cu：(0.1～0.002)% Sn：(0.28～0.00052)% Cr：(0.197～3.06)% Pb：(0.16～0.28)%	可直接测定，无须分离，铁的价态，也无关重要；Sn、Cu在5mol·L^{-1} HCl底液，Pb在1mol·L^{-1}HCl底液，Cr在用$(NH_4)_2S_2O_8$氧化成CrO_4^{2-}后在9mol·L^{-1}NaOH含有6%甘露糖醇的底液中测定	85
钢铁	Ti^{4+}	4%草酸-0.36mol·$L^{-1}H_2SO_4$	0.0002%	溶(0.1～0.5)g试样于王水中，加$HClO_4$，蒸发至冒烟，冷却，用水溶解加25mg铬，加相当于试样量的EDTA，调节试液呈氨碱性，在离心管中以2700r·min^{-1}离心分出沉淀，用水洗一次，将其溶于4%草酸-0.36mol·$L^{-1}H_2SO_4$并稀至25ml，沸水浴上加热15min，冷却，通$N_2$10min，从(−0.25～−0.65)V(vs.汞池电极)记录极谱。1mg的Sn，200μgAs，300μgMo，1mgV不干扰测定	87
钢铁	Sb	3mol·L^{-1}HCl	0.0016%	(0.2～0.5)g试样溶于最少量的H_2SO_4中，加70mgCr^{3+}作共沉淀剂，并加等量试样的EDTA，用NH_3水调节至碱性，以3000r·min^{-1}的速度离心分离5min，分出沉淀，用水洗一次，溶于3mol·L^{-1}HCl中并稀至25ml，在(−0.07～0.25)V(vs.汞池电极)不通N_2记录极谱。150μgBi，100μgCu，1mgSn及Pb，100μgTa不干扰Sb的测定	86
钢	Ti^{4+}、V^{5+}或Ti^{4+}，Cr^{3+}	NH_4Ac	Ti^{4+}：2×10^{-6}mol·L^{-1} V^{5+}：1×10^{-6}mol·L^{-1} Cr^{3+}：5×10^{-6}mol·L^{-1}	试样(Ti，V，Cr含量不小于25μg)加HCl溶，再加浓HNO_3氧化Fe^{2+}，蒸发至成糖浆后，放冷，用密度1.13mg·ml^{-1} HCl搅匀，移至分液漏斗，用异丙醚萃取除去大部分铁。最后将水层加热除去余留的醚，加0.1mol·L^{-1} EDTA，2mol·L^{-1}NaAc及用NH_3调节，pH为6.5，取部分溶液通N_2(3～5)min，在(−0.4～−0.8)V测定Ti，在(−0.9～−1.4)V测定Cr或V，峰电位值：Ti −0.5V；V−1.0V和Cr−1.4V	88

续表

分析试样	被测定物质	支持电解质	灵　敏　度	方法、条件、干扰	文献
纯铁	Sn	HCl	$(2.5\sim60)\mu g\cdot ml^{-1}$	试样 0.1g 用 HCl-HNO_3 溶解，在 EDTA 存在下加 10ml ($1mg\cdot ml^{-1}$)Be 溶液，用 NH_3 水中和后再加 5ml，使 Sn 以 $Be(OH)_2$ 为捕集剂沉淀出，离心分出沉淀，溶于 3mlHCl，稀至 10ml，在(－0.3～－0.6)V 记录，Sn 的峰电位为－0.45V。测定 4μgSn 时，分别为 50μg 的 Ag、Al、As、B、Bi、Ca、Cd、Ce、Co、Cr、Cu、K、Mg、Mn、Mo、Na、Ni、Pb、Sb、Si、Ta、Ti、Tl、U、V、W、Y、Zn 和 Zr 均不干扰测定，20μgNb 产生正误差	89
铁、钢、铝	Mn	NaOH	钢铁中 Mn 0.001% 铝中 Mn 0.002%	0.5g 试样溶于 $HClO_4$ 中，加三乙醇胺及 NaOH 直至其在电解溶液中的最后的浓度分别达到 $0.58mol\cdot L^{-1}$ 及 $2.0mol\cdot L^{-1}$(在铁和钢试样)，以及分别为 $0.62mol\cdot L^{-1}$ 及 $1.8mol\cdot L^{-1}$(在铝试样)，室温通 N_2 约 25min，在(－0.1～－0.5)V(对 Hg 池电极而言)记录极谱，大至 500μg 的 Cu 和 Co 不干扰	90
弹片	Cu^{2+}、Zn^{2+}、Cd^{2+}、Ni^{2+}、Sb 或 As	$0.1mol\cdot L^{-1}$ $HClO_4$		试样<50mg 溶于 HNO_3 蒸干成为硝酸盐，残渣溶解于 $0.1mol\cdot L^{-1}HClO_4$，pH1 时，峰电位值：Cu 为－0.30V，Sb 为－0.61V，Pb 为－0.74V，Zn-Ni 为(－1.35～－1.48)V；或用 NH_3 中和至 pH10 后，Sb 峰电位值为－0.38，Cu-Pb 为(－0.33～－0.42)V，Ni 为－9.2V及 Zn 为－1.22V，本法可用于追究弹的各种来源	91

① 50～100 目筛的筛孔尺寸为 0.297～0.147mm。

三、半导体材料中微量金属元素的测定

表 9-8　半导体材料中微量金属离子的测定

分析试样	被测定物质	支持电解质	灵　敏　度	方法、条件、干扰	文献
高纯赤磷	Cu^{2+} Pb^{2+} Cd^{2+}	$3mol\cdot L^{-1}H_3PO_4$-$0.2mol\cdot L^{-1}KCl$	Cu、Pb、Cd：$0.1\mu g\cdot ml^{-1}$	(0.5～2)g 试样，加 5mlH_2O，滴加 HNO_3 微热至试样溶解，蒸发至(1～2)ml，加 H_2O10ml，蒸发至(1～2)ml，重复此步二次，使单质磷转变成 H_3PO_4，将其通过阴离子交换柱(12×60mm)，用 30ml $4mol\cdot L^{-1}HCl$ 淋洗，流出液收集于石英蒸发器中，蒸发至干，加入支持电解质，同时测定 Cu、Pb、Cd	92
纯碲	Cu^{2+} Pb^{2+}	$1.5mol\cdot L^{-1}$ NaOH-$0.2mol\cdot L^{-1}$ NTA	$1\mu g\cdot ml^{-1}$	试样在 $1.5mol\cdot L^{-1}NaOH$ ＋$0.2mol\cdot L^{-1}$ 氮川三乙酸(NTA)中可不分离 Te，同时测定 Cu 及 Pb，为避免 Te 的沉淀，NaOH 的浓度应大于 Te 的浓度 5 倍以上，Sn，Fe，Se，Sb，Bi，As 及 In 不干扰测定而 Tl(Ⅰ)有干扰，并建议用电解法除去 NaOH 中的 Pb	93

续表

分析试样	被测定物质	支持电解质	灵　敏　度	方法、条件、干扰	文献
高纯碲	Cu^{2+}、Pb^{2+}	1mol·L^{-1} H_2SO_4 或 2mol·L^{-1} H_3PO_4		试样用王水破坏，蒸发至干，再用 HCl 蒸发，残渣溶于 20ml 6mol·L^{-1} HCl-0.5mol·L^{-1} HNO_3 中，用 20ml 甲基异丁基酮重复萃取几次（萃取时应维持 HNO_3 在水相中浓度为 (0.5～0.8)mol·L^{-1}，用 HNO_3 和 H_2SO_4(6+1) 蒸发水相，直至酸雾消失，残渣溶于 1mol·L^{-1} H_2SO_4 或 2mol·L^{-1} H_3PO_4，在 -0.0～-1.0V 记录极谱	94
砷化镓	Bi^{3+}、Cu^{2+}、In^{3+}、Cd^{2+}	1mol·L^{-1} HCl-0.001mol·L^{-1} $KBrO_3$	≤1μg·ml^{-1}	试样约 0.5g 溶于 HNO_3 及 HCl，蒸发至干，残渣溶于 4ml 1mol·L^{-1} HCl 及 0.4ml 0.001mol·L^{-1} $KBrO_3$（以保证 As^{3+} 的完全氧化），记录极谱。峰电位分别为：Bi^{3+}，-0.08V；Cu^{2+}，-0.22V；In^{3+}，-0.59V；Cd^{2+}，-0.64V（vs. 汞池电极）	95

四、其他试样中微量元素的测定

表 9-9　某些物质中微量元素的测定

分析试样	被测定物质	支持电解质	灵　敏　度	方法、条件、干扰	文献
高纯白磷	As	2mol·L^{-1} HCl	$(2\times10^{-6}\sim1.6\times10^{-5})$mol·$L^{-1}$	在水浴上加热溶白磷试样于 HNO_3，继续加热除去过量 HNO_3，然后加 2ml 4mol·L^{-1} H_2SO_4 和 0.2g 硫酸肼，热至发烟，冷却，加 2mol·L^{-1} HCl，记录极谱，砷第一峰在 -0.42V（对 SCE 而言），第二峰在 -0.63V，第二峰峰形好且很少受种种金属离子影响	96
试剂级 As_2O_3	Fe、Cu	0.1mol·L^{-1} H_2SO_4-0.3mol·L^{-1} $H_2C_2O_4$	Fe：$(5\times10^{-6}\sim5\times10^{-5})$mol·$L^{-1}$ Cu：$(1\times10^{-6}\sim1\times10^{-5})$mol·$L^{-1}$	含有 0.1mol·L^{-1} H_2SO_4 的 0.3mol·L^{-1} $H_2C_2O_4$ 支持电解质中，Fe 峰电位值为 -0.21V，Cu 为 -0.35V（对 Hg 池电极）；Fe30 倍于 Cu 不干扰，Cu 则不超过 Fe 的 4 倍，试剂中痕量 Cu、Fe 用二乙基二硫代氨基甲酸钠事先萃取后可以同时测定	97
高纯 H_2SO_4	Pb^{2+}、Cu^{2+}、Cl^-	试样本身	0.1μg·ml^{-1}	最适宜的 H_2SO_4 浓度和温度为 10mol·L^{-1} 和 40℃ 时测 Pb，5mol·L^{-1} 和 50℃ 时测 Cu，以及 10mol·L^{-1} 和 25℃ 时测 Cl	98
纯 H_2SO_4	Pb^{2+}、Cu^{2+}、Cl^-	H_2SO_4	(0.6～2)μg·ml^{-1}	最适宜的 H_2SO_4 浓度为 5mol·L^{-1} 时测 Cu^{2+}，10mol·L^{-1} 时测 Pb 及 Cl，采用校正曲线，低浓度时可以延长校正曲线	99
HCl 和 HNO_3	Pu	HCl 或 HNO_3	<10^{-5}mol·L^{-1}	用静止铂电极，峰高正比于浓度，Pu 峰电位值在 1mol·L^{-1} HCl 中为 +0.71V，在 2mol·L^{-1} HNO_3 中为 +0.66V（对 SCE 而言），Fe^{3+} 由于半波电位约为 0.45V，在 HNO_3 中干扰较显著，当其含量 5 倍于 Pu 时很难分开	100

续表

分析试样	被测定物质	支持电解质	灵敏度	方法、条件、干扰	文献
分析试剂：KCl，柠檬酸及 Na_2CO_3（重金属Pb分别不大于10，2，20mg·L^{-1}）	Cu^{2+}、Pb^{2+}	KCl 或 HCl	(0.01～5)μg·ml 的 Cu^{2+}	称出7g试剂溶于水（在试剂 Na_2CO_3 的情况，加20ml60%无铅高氯酸及0.01ml 10mol·L^{-1}盐酸），取部分溶液加0.5ml 10mol·L^{-1}HCl（用浓 HCl+H_2O(1+1)混合物蒸馏而得，H_2O 为离子交换水再以 $KMnO_4$ 溶液蒸馏加以纯化）、在(−0.05～−0.60)V（对汞池电极）记录极谱	101
高铼酸铵	W	6mol·L^{-1}HCl	10^{-4}%	0.2g（不超过）NH_4ReO_4 用 10mlH_2SO_4(1+3)+1mlK_2SO_4 溶液（约20%）在石英皿中蒸发，残渣以3mlH_2SO_4(1+1)溶解并蒸发至干，溶于5ml浓HBr加入少量 N_2H_4、HCl，然后蒸发至冒烟，重复此手续，加5mlH_2SO_4(1+1)和0.5ml强双氧水于干残渣上，蒸发至干并重复此手续，最后将残渣溶于5ml热6mol·L^{-1}HCl，冷却，用同一酸加至体积为5ml，取其中部分在以汞齐化Ag片为阳极的微形电解池中通以纯 N_2 和测定；(100～50)倍过量的Re的存在不干扰W的测定	102
谷氨酸-钠盐和其他氨基酸	Pb^{2+}、Zn^{2+}、Ca^{2+}	测 Pb^{2+}：$HClO_4$-NaCl 测 Zn^{2+}：NH_4Ac-KCN 测 Ca^{2+}：EDTA-NH_4OH	Pb：(1.1～2.4)μg·ml^{-1} Zn：<2μg·ml^{-1} Ca：(40～200)μg·ml^{-1}	痕量的Pb能在用双硫腙萃取，或灰化后，或溶试样于 $HClO_4$-NaCl 中测定，其中L-胱氨酸不干扰；Zn在HCl中以二硫腙萃取浓缩，中和后于 NH_4Ac-KCN 中测定；Ca由测定含有一定量Zn EDTA的 NH_4OH 中的Zn来间接测定	103
炭	Fe	$H_2C_2O_4$	(0.03～0.17)%	(0.1～1.0)g炭样用50ml 1mol·$L^{-1}$$H_2C_2O_4$ 处理以溶解Fe并逐滴加入50mlH_2O，煮沸10min，冷却，过滤，用 H_2O 稀至100ml，取部分通 N_2，在0.0～−0.6V（对 Hg_2SO_4 电极而言）记录极谱。本法与联吡啶法作了比较，能获得满意结果	104
果皮	As、Pb^{2+}	2mol·L^{-1}HCl	As：(0.3～7)μg·ml^{-1} Pb：(1～20)μg·ml^{-1}	试样用10mlH_2SO_4+(30～40)mlHNO_3 在凯氏烧瓶中加热至 H_2SO_4 发烟，转移至烧杯中加0.2g硫酸肼再热至 H_2SO_4 发烟，继续加热10min以还原砷，转移至分液漏斗中加10ml约含0.5gNH_4Cl 的水，先后两次用10ml和5ml的苯萃取As并反萃取进入水中，用2mol·L^{-1}HCl作为支持电解质加以测定，水相中的Pb可直接测定	105
罐头果汁	Sn	HAc-NH_4Ac-抗坏血酸	(0.1～1.0)μg·ml^{-1}	1g试样溶于 HNO_3 和 H_2SO_4 混合酸中，加入尿素，用 H_2O 稀释，取部分用HAc，NH_4Ac 及抗坏血酸为支持电解质，在(0.3～−0.8)V（对SCE而言）记录Sn波，Cd波对Sn波有重叠，而Pb，As，Sb，Zn，Cu，Ni及Co在一定限度内不干扰	106

续表

分析试样	被测定物质	支持电解质	灵　敏　度	方法、条件、干扰	文献
椰子	Pb^{2+}	HCl	$1.2\times10^{-7}mol\cdot L^{-1}$	(2～3)g 椰子，在 500 ℃灰化，残渣溶于 HCl，通 $N_2$10min，在(-0.30～-0.50)V 记录铅波，Pb 峰电位为-0.40V(vs.汞池电极)	107
硅砖	TiO_2	HAc-NaAc-EDTA		试样适量(含 TiO_2 应<40μg)于铂坩埚中加 HF 酸数 ml，在电炉上加热以除去 SiO_2，继续加 HF 至 SiO_2 完全除去，然后加浓 H_2SO_4，$(NH_4)_2SO_4$ 加热至 H_2SO_4 沸腾并冒烟，再加 EDTA、NaAc 并加 NH_3 水调节 pH 为 6.5，按钢样测定法测定，绘制标准曲线时应于溶液中加入约与试样含铁量相等的铁	108
各种玻璃(包括 Pb 和 Ba 玻璃等)	Sb	HCl	$5\times10^{-5}mol\cdot L^{-1}$	粉状玻璃试样用 HF 和 $H_2C_2O_4$ 混合物破坏，在 155 ℃驱除 $H_2C_2O_4$，残渣溶于 $2mol\cdot L^{-1}$ HCl 在(0.0～-0.93)V(对 Hg 池电极言)记录极谱，本法无须分离 Sb 可用约 100mg 试样进行测定	109
吸热玻璃	Sn Zn^{2+}	$1mol\cdot L^{-1}$KCl	(0.005～0.1)%	溶(0.1～0.5)g 粉状试样于 H_2SO_4 及 HF，并热至干，残渣溶于 5ml $2mol\cdot L^{-1}$HCl，加 12.5ml $4.0mol\cdot L^{-1}$KCl，H_2O 稀至 50ml，取部分溶液在(-0.2～-0.7)V 测 Sn 及(-0.7～-1.3)V 测 Zn，Pb，Se 干扰 Sn 的测定，普通玻璃中一般量的其他元素的影响可以忽略	110
石油萘	二硫化物，硫醇及游离硫	HAc-NaAc 或吡啶-甲醇-NaAc	$<10\mu g\cdot ml^{-1}$ 或 0.001%	一定量加入支持电解质后，通 $N_2$5min，记录。或试样溶于吡啶+甲醇(1+6)及 $0.4mol\cdot L^{-1}$ NaAc 溶液，硫醇峰电位 -0.52V(vs. SCE)，游离硫在 -0.72V。二硫化物的存在对上述二者测定无影响，H_2S 可用 $CdSO_4$ 沉淀除去	111
中草药(射干、鸢尾)	鸢尾甙、鸢尾甙元、野鸢甙元	HAc-NaAc，pH4.0	—	0.5g 生药，用甲醇回流 2h，移于 10ml 容量瓶中，稀释至刻度，层析分离，以氯仿+甲醇+水(9+1+0.1)为展开剂，刮下含异黄酮色带，用 95%乙醇溶解，取上清液，加支持电解质，在(-1.0～-1.6)V(vs. Ag/AgCl)记录	112

第三节　脉冲极谱

脉冲极谱分析有常规脉冲极谱和微分脉冲极谱两类，由于微分脉冲极谱灵敏度高，分辨率好。因此在分析测试中获得了广泛的应用，本节所述内容即为微分脉冲极谱法。

一、水及模型溶液中金属离子的测定

表 9-10　水及模型溶液中金属离子的测定

分析试样	被测定物质	支持电解质	灵　敏　度	备　　注	文献
水样	Cu^{2+}、Pb^{2+}、Cd^{2+}	0.05mol·$L^{-1}KNO_3$	(12.0～55.0)μg·L^{-1} (3.8～102)μg·L^{-1} <(1～16.4)μg·L^{-1}	阳极溶出微分脉冲极谱	113
天然水	Cd^{2+} Pb^{2+}	1.7mol·L^{-1} HAc-1.25mol·L^{-1}NaAc	(0.4～1.4)×10^{-9}g·ml^{-1} (0.42～7.5)×10^{-9}g·ml^{-1}	阳极溶出微分脉冲	114
	Cr^{6+}	(1)0.1mol·L^{-1} NH_4Ac,0.005mol·L^{-1} 乙二胺	(7×10^{-7}～4×10^{-5}) mol·L^{-1}检测限1.9×10^{-7}mol·L^{-1}		115
		(2)0.1mol·L^{-1}NaAc,0.012mol·L^{-1}HCl	9×10^{-7}mol·L^{-1}	9.7×10^{-6}mol·L^{-1} Cu^{2+}及10^{-5}mol·L^{-1} Fe^{3+}不干扰	
	Cu^{2+}、Pb^{2+}、Cd^{2+}	0.5mol·$L^{-1}CaCl_2$	(0.05～10)μg·ml^{-1}	用亚氨二乙酸型螯合树脂富集后,再测定	116
	Ni^{2+}、Zn^{2+}、Co^{2+}	0.2mol·L^{-1} $CaCl_2$-0.5mol·$L^{-1}NH_4Cl$	(0.02～1)μg·ml^{-1}	用亚氨二乙酸型螯合树脂富集后,再测定	
海水	U^{6+}(UO_2^{2+})	2mol·L^{-1} $HClO_4$-0.06mol·L^{-1}酒石酸盐-0.005mol·L^{-1}氯化物	3.37ng·ml^{-1}	4L海水浓缩	117
	I^-	0.4mol·L^{-1} Na_2SO_3-0.1mol·L^{-1}EDTA	0.01μmol·L^{-1}	I^-用NaClO氧化为IO_3^-,以IO_3^-在氧化前后浓度变化,间接测定I^-	118
天然水	Cl^-	0.01mol·L^{-1} HNO_3-90%乙醇	10^{-9}g·ml^{-1}	亦可应用于树叶中Cl^-的测定,树叶粉用1mol·$L^{-1}HNO_3$浸取,离心后取清液测定	119
江湖水	S^{2-}	0.05mol·L^{-1} NaOH-硼砂	1×10^{-7}mol·L^{-1}	阴极溶出微分脉冲极谱法,在-0.4V富集2min检测限可达10^{-8}mol·L^{-1}	120
池水(游泳池)	氰尿酸	0.0425mol·L^{-1} KH_2PO_4-0.029mol·L^{-1} NaOH(pH7.2)	(10^{-5}～10^{-3})mol·L^{-1}		121
自来水	Cu^{2+}、Pb^{2+}、Zn^{2+}	不外加支持电解质	Cu^{2+}:<1μg·ml^{-1} Pb^{2+}:3ng·ml^{-1} Zn^{2+}:<1μg·ml^{-1}		122
聚合物污水	三羟基化锡	BR缓冲液(pH7)	2×10^{-6}mol·L^{-1}		123
饮用水、食盐	I^-	0.05mol·$L^{-1}Na_2B_4O_7$·$10H_2O$,pH9.5	150ng·g^{-1}	碘化物氧化为碘酸盐后测定。在(-0.8～-1.4)V记录极谱	124
	PO_4^{3-}	戊醇-乙醇-高氯酸钠	(0.1～5)μg·ml^{-1}	通过测定磷钨杂多酸而得PO_4^{3-}浓度。E_p=-0.78V(vs. Ag/AgCl)	125
模型溶液	Cd^{2+}	0.1mol·L^{-1}HCl-4×10^{-5}mol·$L^{-1}Hg^{2+}$	(1×10^{-9}～4×10^{-7})mol·L^{-1}	阳极溶出微分脉冲极谱	126
	Cu^{2+}、Sb^{3+}、Bi^{3+}	1mol·L^{-1}HCl	Cu^{2+}:1×10^{-7}mol·L^{-1} Sb^{3+}:1×10^{-8}mol·L^{-1} Bi^{3+}:8×10^{-8}mol·L^{-1}	阳极溶出微分脉冲极谱能同时测定	

续表

分析试样	被测定物质	支持电解质	灵敏度	备注	文献
模型溶液	Hg^{2+}	0.1mol·$L^{-1}HClO_4$	(0.02～20)ng·ml^{-1}	阳极溶出微分脉冲极谱	127
	Pb^{2+}	0.1mol·L^{-1}HCl-4×10^{-5}mol·$L^{-1}Hg^{2+}$	(1×10^{-9}～4×10^{-7})mol·L^{-1}	阳极溶出微分脉冲极谱	126
	Sb^{3+}或Sb^{5+}	4mol·L^{-1}HCl-0.02mol·L^{-1}硫酸肼-4×$10^{-5}Hg^{2+}$	2×10^{-7}mol·L^{-1}		
	Al^{3+}	7.5×10^{-3}mol·L^{-1} KNO_3,pH4.0	1.9×10^{-7}mol·L^{-1}	Fe^{2+}、Fe^{3+}、Cu^{2+}、Zn^{2+}、Ni^{2+}、NO_3^-、ClO_4^-、Cl^-、SO_4^{2-}不干扰 100倍量的Na^+、NH_4^+、Mg^{2+},Ca^{2+}有干扰	128
	As^{3+}	1mol·L^{-1}HCl或1mol·$L^{-1}HClO_4$	3×10^{-10}mol·L^{-1}	阳极溶出微分脉冲极谱,金工作电极,As^{5+}用Na_2SO_3还原至As^{3+}	129
		1mol·L^{-1}HCl	0.3μg·L^{-1}		130
	I^-	KAc	9.4×10^{-7}mol·L^{-1}	由石英蒸馏器蒸馏的HAc与试剂级的K_2CO_3配制成KAc	131
	S^{2-}	1mol·$L^{-1}Na_2CO_3$	3.5×10^{-7}mol·L^{-1}		
	Te^{4+}	HCl-NaCl	(2×10^{-9}～2.4×10^{-8})mol·L^{-1}	(10^{-5}～10^{-4})mol·$L^{-1}Bi^{3+}$不干扰	

二、金属及其盐和金属氧化物中金属离子的测定

表 9-11 金属及其盐和金属氧化物中金属离子的测定

分析试样	被测定物质	支持电解质	灵敏度	备注	文献
碱金属	Cu^{2+}	10g NaCl+50ml HCl	7×10^{-8}%实验值		132
	Pb^{2+}		2×10^{-7}%实验值		
	Cd^{2+}		1×10^{-7}%实验值		
	Zn^{2+}		9×10^{-8}%实验值		
钴	Ni^{2+}	0.25mol·L^{-1}吡啶+0.1mol·L^{-1}KCl	2×10^{-8}mol·L^{-1}		133
		0.1mol·L^{-1}钴盐+1mol·L^{-1}KCNS	0.06μg·ml^{-1}		
	In^{3+}	4mol·L^{-1}HCl+10%次磷酸钠	3×10^{-8}mol·L^{-1}	合成试样,回收率(97.85±2.38)%	134
	Bi^{3+}	1mol·L^{-1}HCl	6×10^{-6}%		135
	Zn^{2+}	0.1mol·$L^{-1}NH_4Ac$	0.15μg·ml^{-1}		136
	Mn^{2+}	0.1mol·L^{-1}LiCl	0.03μg·ml^{-1}		
$CoCl_2·6H_2O$、$Co(NO_3)_2·6H_2O$、$CoSO_4·7H_2O$	Cu^{2+} Pb^{2+} Cd^{2+}	2mol·L^{-1}钴盐+0.1mol·L^{-1}HCl	Cu^{2+}:0.02μg·ml^{-1} Pb^{2+}:0.04μg·ml^{-1} Cd^{2+}:0.1μg·ml^{-1}		137
钚-238金属及氧化物	U^{6+}	0.075mol·$L^{-1}H_2SO_4$-0.5mol·L^{-1}抗坏血酸	0.18μg·ml^{-1}	等量的镎不干扰	138
镉	Sb^{3+}	HCl-次磷酸钠	0.004μg·ml^{-1}		139
	As^{3+}	H_2SO_4-亚甲蓝	0.003μg·ml^{-1}		
	Sn^{4+}	HCl-HBr	0.006μg·ml^{-1}		

续表

分析试样	被测定物质	支持电解质	灵敏度	备注	文献
镉	Tl^+	0.3mol·L^{-1}HAc-0.3mol·L^{-1} NH_4Ac-0.05mol·L^{-1} EDTA	0.008μg·ml^{-1}		140
	Bi^{3-}	1mol·$L^{-1}$$CdCl_2$	4×10^{-8}mol·L^{-1}		141
	Cu^{2+}		3×10^{-8}mol·L^{-1}		
	Pb^{2+}		1×10^{-6}%		
	Cu^{2+}	5mol·$L^{-1}$$CdCl_2$	4×10^{-7}%		
	Bi^{3+}	乙酸缓冲液	2×10^{-8}mol·L^{-1}		
	Cu^{2+}		2×10^{-8}mol·L^{-1}		
	Pb^{2+}	乙二胺	1×10^{-8}mol·L^{-1}		
镉及镉盐	Ni^{2+}	0.1mol·L^{-1}Pb（Ac）$_2$-0.025mol·L^{-1}LiSCN	0.08μg·g^{-1}		142
	Co^{2+}		0.02μg·g^{-1}		
	Zn^{2+}		0.01μg·g^{-1}		
	Mn^{2+}		0.003μg·g^{-1}		
	Ni^{2+}	0.25mol·L^{-1}吡啶-0.05mol·L^{-1}KCl	$<$0.01μg·g^{-1}	(1)Cd基预先用控制汞阴极电位电解除去 (2)Fe对Co的测定有干扰，用萃取分离除去	143
		0.1mol·L^{-1}LiAc-0.025mol·L^{-1}LiSCN	0.08μg·g^{-1}		
	Co^{2+}		0.02μg·g^{-1}		
	Zn^{2+}		0.01μg·g^{-1}		
	Mn^{2+}		0.003μg·g^{-1}		
二氧化钛	Sb^{3+}	HCl-次磷酸钠	0.15μg·g^{-1}	在6mol·L^{-1} HCl-0.5mol·L^{-1} NaH_2PO_4中，m(Sb)∶m(Cu)为200∶1时，仍能测定Cu^{2+}	144
	Cu^{2+}		0.03μg·g^{-1}		
	Pb^{2+}		0.1μg·g^{-1}		
溴化银	Cd^{2+}	10%KCNS	($8\times10^{-7}\sim8\times10^{-6}$) mol·$L^{-1}$	在此支持电解质中，AgBr易溶，且Cd波为可逆波	145
硫化钠（工业品）	SO_3^{2-}	乙酸-乙酸钠，pH4.5	8×10^{-6}mol·$L^{-1}$$<$$4\times10^{-4}$mol·$L^{-1}$有线性	0.1mol·L^{-1}以下的Cl^-、$S_2O_3^{2-}$不干扰	146

三、生物材料中某些物质的测定

表 9-12　生物材料中某些物质的测定

分析试样	被测定物质	支持电解质	灵敏度	备注	文献
尿	Cd	1.7mol·L^{-1} HAc-1.25mol·L^{-1}KAc	$(0.6\sim6.7)\times10^{-9}$g·$ml^{-1}$	尿、血用HNO_3消化，在微分脉冲极谱测定前先在－0.25V富集5min，Pb在－0.8V起记录，Cd在－1.2V起记录	147
	Pb		$(6.6\sim44)\times10^{-9}$g·ml^{-1}		
全血	Cd		$(1.4\sim2.1)\times10^{-9}$g·$ml^{-1}$		
	Pb		$(125\sim280)\times10^{-9}$g·$ml^{-1}$		
血浆	Cd		$<(1\sim6.1)\times10^{-9}$g·ml^{-1}		
	Pb		$(32\sim550)\times10^{-9}$g·ml^{-1}		

续表

分析试样	被测定物质	支持电解质	灵 敏 度	备 注	文献
尿	2-羟基菸酸及其主要代谢物 *N*-1-核糖苷	乙醇-0.2mol·L^{-1}(1+1)KH_2PO_4，再用0.2mol·L^{-1} H_3PO_4 调至pH为5	(0.10～0.12)μg·ml^{-1}		148
血液	甲苯磺酰脲(Glibornuride)(血糖过低症药剂)	0.1mol·L^{-1}NaOH	5×10^{-8}mol·L^{-1}	用二乙醚萃取，1mol·L^{-1} NH_4OH 反萃取，105℃下在10%KNO_3-H_2SO_4 中硝酸酯化2h，将硝基衍生物用乙酸乙酯萃取，蒸干，残渣溶于0.1mol·L^{-1}NaOH后极谱测定	149
血液、尿	2,4-二氨基-5-(3,4,5-三甲氧苄基)间二氮(杂)苯(药物)	0.1mol·$L^{-1}$$H_2SO_4$	4×10^{-7}mol·L^{-1}	在pH11.5时用$CHCl_3$萃取，再用0.1mol·$L^{-1}$$H_2SO_4$反萃取后测定(血) 于pH11.5用$CHCl_3$萃取，再经薄层分离后测定(尿)	150
血液	1,4-苯并二氮杂蓸(药物)	1mol·L^{-1} KH_2PO_4-H_3PO_4，pH4或1mol·L^{-1}磷酸缓冲液pH7含有0.001mol·L^{-1}甲氧基聚乙二醇	$(1\times10^{-8}\sim2\times10^{-8})$μg·$ml^{-1}$		151
血清、尿	乳清酸(V_{B13})	1mol·$L^{-1}$$HClO_4$	1.54μg·ml^{-1}		152
加工过的肉，唾液	NO_2^-	不需另外加入	0.3ng·ml^{-1}	在(−0.4～−0.7)V记录极谱	153
人发	Mn^{2+}	0.02mol·L^{-1}硼砂-抗坏血酸-KSCN	0.3μg·g^{-1}(测得值)	$E_p=-1.56V$ (vs. Ag/AgCl)	154
血清	7-氯-1,3-二氢-1-甲基-5-苯基-2*H*-1,4-苯并氮杂蓸(Diazepam)(药物)	0.1mol·$L^{-1}$$H_2SO_4$	0.01μg·ml^{-1}	用苯萃取，蒸发至干，残渣溶于0.1mol·L^{-1} H_2SO_4，极谱测定	155
	葡萄糖、果糖	NH_3-NH_4Cl(pH9)	1×10^{-7}mol·L^{-1}	血清样品用饱和$(NH_4)_2SO_4$去蛋白后测定	156

四、某些有机物及药物的测定

表9-13 某些有机物及药物的脉冲极谱测定

分析试样	被测定物质	支持电解质	灵 敏 度	备 注	文献
亚硝基酚	亚硝基酚	2mol·L^{-1} NH_3-NH_4Cl，pH10	0.4μg·g^{-1}		157
有机物	硝基苯	BR缓冲液，pH=4.6～4.7	1.2×10^{-8}g·ml^{-1}		158
	邻二硝基苯		1.7×10^{-8}g·ml^{-1}		
	间二硝基苯	BR缓冲液，pH=4.6～4.7	1.7×10^{-8}g·ml^{-1}		
	对二硝基苯		9×10^{-9}g·ml^{-1}		
	邻硝基苯胺		7×10^{-9}g·ml^{-1}		

续表

分析试样	被测定物质	支持电解质	灵敏度	备注	文献
有机物	间硝基苯胺	BR 缓冲液，pH=4.6～4.7	7×10^{-9}g·ml^{-1}		158
	对硝基苯胺		1.5×10^{-9}g·ml^{-1}		
	2,6-二硝基苯胺		6×10^{-9}g·ml^{-1}		
	2,4-二硝基苯胺		9×10^{-9}g·ml^{-1}		
	N-亚硝胺类	0.1mol·L^{-1}LiCl-(φ=50%)B-R 缓冲液(pH=1.8～1.9)	$(7\sim50)\times10^{-7}$mol·L^{-1}		159
		0.1mol·L^{-1}HCl (pH0.8)	$(0.8\sim80)\times10^{-7}$mol·L^{-1}		
		0.1mol·L^{-1}H_2SO_4-0.1mol·L^{-1}Na_2SO_4 (pH1.15)	$(1\sim20)\times10^{-7}$mol·L^{-1}		
		0.1mol·L^{-1} H_2SO_4-0.1mol·L^{-1} Et_4NClO_4 (pH1.2)	$(1\sim8)\times10^{-7}$mol·L^{-1}		
		0.1mol·L^{-1}H_2SO_4-10^{-2}mol·L^{-1}Pr_4NBr (pH1.1)	$(1\sim8)\times10^{-7}$mol·L^{-1}		
	二甲基亚硝胺		1.7×10^{-7}mol·L^{-1}		160
2-羟基喹噁啉(工业品)	2-羟基喹噁啉	0.2mol·L^{-1}NaOH-0.2mol·L^{-1}NH_4Cl-10%Na_2SO_3 (pH10.7)	$(1\times0.14\sim5\times0.14)$mg·ml^{-1}	原料氯乙酸甲酯和邻苯二胺及中间体二氢-2-羟基喹啉均不干扰测定 $E_p=-1.06$V	161
啤酒	乙醇	0.15mol·L^{-1}NH_4Cl-0.05mol·L^{-1}KH_2PO_4-0.03mol·L^{-1} NaOH-3×10^{-4}mol·L^{-1}曙红(Eosin)		醇在 Eosin 的催化下与 CS_2 通过相转移催化反应使醇定量地衍生为黄原酸盐，然后用微分脉冲极谱测定 此法亦适用于其他脂肪醇的测定	162
亚油酸、亚麻酸、花生四烯酸	不饱和脂肪酸氢过氧化物	0.3mol·L^{-1}氯化锂的甲醇+苯(1+1)	亚油酸氢过氧化物 3.33×10^{-6}mol·L^{-1} 亚麻酸氢过氧化物 3.49×10^{-5}mol·L^{-1} 花生四烯酸氢过氧化物 1.20×10^{-6}mol·L^{-1}	二氯甲烷萃取，薄层色谱与其他杂质及未氧化的酸分离后测定	163
	苦味酸	BR 缓冲液(pH=4.6～4.7)	1.2×10^{-8}g·ml^{-1}		158
	(−)5′-磷酸腺苷(核苷酸)	0.1mol·L^{-1}NaAc-HAc(pH4.2)	$(1\times10^{-4}\sim1\times10^{-6})$mol·L^{-1}	$E_p=-1.38$V(vs. Ag/AgCl)	164
药物(注射液)	黄素单核苷酸	0.01mol·L^{-1}柠檬酸钠(pH5)	6.8×10^{-7}mol·L^{-1}	$E_p=-0.35$V	165
	胱氨酸	0.1mol·L^{-1}NH_3-NH_4Cl-1.5×10^{-4}mol·L^{-1}Co^{2+}	5×10^{-9}mol·L^{-1}	脉冲振幅为 30mV	166
污水、啤酒	半胱氨酸(巯基)	0.1mol·L^{-1}NaAc-HAc(pH4.4)	$(1.3\times10^{-7}\sim1.3\times10^{-5})$mol·L^{-1} 检测限 0.1ng·g^{-1}	3×10^{-5}mol·L^{-1}硝基苯产生正干扰，可用色谱法分离，色谱柱为 GDX-102，XAD-2 树脂的吸附柱	167
复合氨基酸注射液	精氨酸	0.05mol·L^{-1}四硼砂钠-NaOH(pH10)-乙醛	1.4×10^{-6}mol·L^{-1}	$E_p=-1.50$V(vs. SCE)	168
快餐面佐料	赖氨酸		8×10^{-7}mol·L^{-1}	$E_p=-1.50$V(vs. SCE)样品用水浸 24h，过滤，取滤液测定	

续表

分析试样	被测定物质	支持电解质	灵敏度	备注	文献
快餐面佐料	*N*-亚硝基脯氨酸	0.1mol·L^{-1}HCl 或 0.1mol·L^{-1} H_2SO_4-10^{-3}mol·L^{-1}四甲基氯化铵	8×10^{-8}mol·L^{-1}		169
纯溶液	色氨酸	0.1mol·$L^{-1}$$H_3PO_4$	1×10^{-6}mol·L^{-1} 线性范围:2×10^{-4}~3×10^{-6}mol·L^{-1}	E_p=+1.0V	170
克塞平片剂	克塞平	H_2SO_4-20%乙醇	1×10^{-7}mol·L^{-1}		171
药片、注射液	二苯基羟胺	硼酸盐	1.6×10^{-4}mol·L^{-1}		172
	乙胺碘呋酮(Amiodarone)	磷酸-乙酸-硼酸-35%甲醇	4×10^{-6}mol·L^{-1}	E_p=−0.65V 检测限为4×10^{-6}mol·L^{-1} E_p=−1.00V 检测限为2×10^{-6}mol·L^{-1}	173
原药	大黄素	LiCl-NH_4OH	(6.4×10^{-6}~3.4×10^{-5})mol·L^{-1}	E_p=−0.75V	174
药片、注射液	四环素	乙酸缓冲液(pH5)	2×10^{-7}mol·L^{-1}		175
		磷酸缓冲液(pH6.8)	(2×10^{-6}~2×10^{-5})mol·L^{-1}	E_p=−1.39V	176
药物	青霉素	1mol·L^{-1}NaOH	0.4μg·g^{-1}		157
纯溶液	洋红霉素	磷酸-乙酸-20%甲醇	8×10^{-6}mol·L^{-1}	E_p=−0.46V	177
	氯霉素	0.1mol·L^{-1}乙酸盐缓冲液	<1μg·g^{-1}		178
原料药、片剂、注射液	甲硝唑	0.001mol·L^{-1}KCl-0.001mol·L^{-1}HCl-水(1+0.2+48)	8.0×10^{-8}mol·L^{-1}	E_p=−0.8V (vs. Ag/AgCl)	179
药片	甲状腺素	0.1mol·$L^{-1}$$Na_2CO_3$	(1×10^{-6}~5×10^{-5})mol·L^{-1}	E_p=−1.06V (vs. Ag/AgCl)	180
片剂、注射液	二苯海拉明	硼酸盐缓冲液	1.6×10^{-4}mol·L^{-1}	E_p=−1.38V	181
注射液(匹鲁卡品)	匹鲁卡品	0.4mol·L^{-1}NaAc-HAc(pH4)-1.2×10^{-3}mol·L^{-1}Zn(Ⅱ)	8.0×10^{-7}mol·L^{-1}	E_p=−1.10V	182
注射液或片剂	扑尔敏	0.1mol·L^{-1}NaOH-0.1mol·L^{-1}邻苯二钾酸氢钾	(2.0~9.5)$\times10^{-4}$mol·L^{-1}	E_p=−0.42V	183
	氟哌啶醇		(3.3~19.8)$\times10^{-4}$mol·L^{-1}	E_p=−0.35V	
植物油	α-生育酚	$HClO_4$-乙醇	4.77×10^{-6}mol·L^{-1}	样品需皂化,萃取后测定	184
药物	地谷新	0.01mol·L^{-1}四丁基碘化铵或0.01mol·L^{-1}四丁基氢氧化铵	(5×10^{-6}~2.5×10^{-5})mol·L^{-1}		185
碘坡酸钠胶囊	碘坡酸钠	BR缓冲液(pH7)	$5.0\times(10^{-7}$~$10^{-5})$mol·L^{-1}	峰电位为−0.46V和−0.65V,第一波波形较好 样品用水溶解,用正己烷萃取分离,水层定容测定	186
	2,6-二氨基嘌呤	磷酸盐缓冲液	(1~5)$\times10^{-4}$mol·L^{-1}		187
片剂,注射液	环磷酰胺	KOH	(10~60)μg·g^{-1}	E_p=−0.834	188

续表

分析试样	被测定物质	支持电解质	灵　敏　度	备　　注	文献
药物制剂	氢氯噻嗪	0.002mol·L^{-1}HCl-0.002mol·L^{-1}KCl	4.0×10^{-9}mol·L^{-1}	E_p = 0.050V（vs. Ag/AgCl）一阶导数差示脉冲极谱	189
尿	绒毛膜促性腺激素(HCG)	0.1mol·$L^{-1}$$HClO_4$	0.2IU.ml^{-1}	E_p=0.40V(vs. Ag/AgCl) HCG水溶液不稳定，需临用前配制	190
药物制剂	噁唑拉明	1mol·$L^{-1}$$H_2SO_4$	1.52×10^{-7}mol·L^{-1}		191
	2-甲酰吡啶	BR-10%甲醇	2×10^{-8}mol·L^{-1}	E_p=−0.90V	192
	三碘甲腺氨酸	0.1mol·$L^{-1}$$Na_2CO_3$	$(1\times10^{-4}\sim5\times10^{-5})$mol·$L^{-1}$	E_p=−1.05 (vs. Ag/AgCl)	193
	棉子醇	柠檬酸-60%丙酮	10^{-6}mol·L^{-1}	E_p=−1.14	194
	黄素单核甙酸	0.001mol·L^{-1}柠檬酸盐	6.8×10^{-7}mol·L^{-1}		195
	异菸酸酰肼	0.04mol·L^{-1}BR-明胶	1×10^{-6}mol·L^{-1}	E_p=−1.22 (vs. Ag/AgCl)	196
	羟基苯丫氮酮	KOH	10μg·g^{-1}	E_p=−0.826	197
纯溶液	6-巯基嘌呤	0.1mol·$L^{-1}$$H_2SO_4$	8×10^{-8}mol·L^{-1}	峰电位为−0.97V及−1.12V	198
	6-硫代鸟嘌呤	0.1mol·$L^{-1}$$H_2SO_4$	8×10^{-6}mol·L^{-1}	E_p=−0.99V	
原药	金合欢因(Acaciin)	1%$(NH_4)_2SO_4$	(2～5)μg·ml^{-1}	E_p=−1.36V (vs. Ag/AgCl)	
	黄芩	柠檬酸盐	(0～13)μg·ml^{-1}	E_p=−1.40V	199
	糖精	0.1%四丁基溴化铵-KCl-HCl	$(1.1\times10^{-6}\sim2.3\times10^{-3})$mol·$L^{-1}$	E_p=−1.15V	200
	溴吡二氮䓬	乙酸盐-10^{-4}mol·L^{-1}Cu(Ⅱ)	$(10^{-7}\sim10^{-5})$mol·L^{-1}	E_p=−0.57V	201
苯甲酸钠咖啡因原料药	咖啡因	0.002mol·L^{-1}HCl-0.004mol·L^{-1}NaCl	$(0\sim3.3)\times10^{-3}$mol·L^{-1}	E_p=−1.01V (vs. Ag/AgCl)	202
氨茶碱针剂及片剂	茶碱	1.0×10^{-4}Cu(Ⅱ)-0.02mol·L^{-1}酒石酸钠	2.5×10^{-6}mol·L^{-1}	E_p=−0.84V 乙二胺、咖啡碱(1∶20)不干扰	203
萱草根、藜芦	秋水仙碱	0.6%四丁氯化铵-BR缓冲液	6.0×10^{-7}mol·L^{-1}	E_p=−0.90V 20倍的鞣酸和二甲马钱子碱有干扰	204
土壤	甲硫嘧	0.1mol·$L^{-1}$$NaClO_4$-BR缓冲液，pH1.9	1×10^{-6}mol·L^{-1}	以第一波测定	205
农药	杀虫双、杀虫单	磷酸三钠-硼酸-NaOH，pH=6.3～6.5	$(1.2\times10^{-5}\sim4.8\times10^{-4})$mol·$L^{-1}$	E_p=−0.90V	206
	乐果	0.3mol·$L^{-1}$$(CH_3)_4NBr$	(1.0～2.5)mg·ml^{-1}		
杀虫剂	S_R-生物丙烯菊酯	乙醇-BR缓冲液(pH1.10)	$(4\times10^{-7}\sim6\times10^{-5})$g·$ml^{-1}$	E_p=−1.04V 胺菊酯，溴氰菊酯不干扰；甲醚菊酯，氯氰菊酯，氯菊酯使峰高明显降低	207

续表

分析试样	被测定物质	支持电解质	灵　敏　度	备　　注	文献
维生素类	菸酰胺	0.1mol·L^{-1}LiOH	(0.1～0.01)μg·g^{-1}		208
	菸酸	硼酸盐缓冲液(pH8.7)	(1～20)μg·g^{-1}		
	抗坏血酸	乙酸盐缓冲液	8×10^{-7}mol·L^{-1}		
	维生素 K_1	0.06mol·$L^{-1}$$NH_4Cl$-75% 2-丙醇	(0.09～2.7)μg·g^{-1}		
	维生素 K_3	0.1mol·L^{-1}乙酸盐缓冲液-25%甲醇	(0.069～0.17)μg·g^{-1}		
	核黄素 V_{B2}	磷酸盐缓冲液	≈1μg·g^{-1}		
	叶酸	BR 缓冲液(pH6.53)	1×10^{-8}mol·L^{-1}	第一还原峰 E_p 为－0.58V	209

第四节　线性扫描极谱

一、方法原理

凡应用阴极射线示波器为测量工具的极谱分析统称为示波极谱法。主要有两大类，一类与恒电位极谱一样，记录电压-电流曲线称为电流-电压（I-E）型示波极谱，又叫线性扫描示波极谱（或线性扫描极谱）或单扫描示波极谱（或单扫描极谱）。另一类所加电压为一恒振幅的交流电压，用示波器记录电压随时间变化的曲线称为交流示波极谱。“示波滴定法”就是交流示波极谱法在容量分析中的应用，这部分内容请参阅本手册第二分册第十四章。本节仅限于 I-E 型示波极谱，其基本原理和特点如下所述。

在含有被测离子的电解池两电极上加入一随时间作直线变化的电压，引起的电解电流在测量电阻 R 两端产生电压降，经垂直放大器放大后加到示波器的垂直偏转系统，而将电解池两端的电压经水平放大器放大后加至示波器的水平偏转系统（图 9-1）。这样就可以在示波器的荧光屏上呈现对应于电解池电压变化过程中电流的变化规律，成为峰状极谱曲线（图 9-2）。尖峰状波形的出现是由于当迅速上升的电极电压扫过被测离子还原电位时，围绕汞滴表面的被测离子瞬息之间都在电极上还原了，使电流迅速上升，随后电极附近该离子浓度急剧降低，扩散层的厚度逐渐增加，并达到扩散平衡。这时的情况便和恒电位极谱的极限电流一样。波峰电流值 I_p 的大小和去极剂浓度 c 成正比，即使对于那些反应产物不溶于汞的可逆过程或完全不可逆过程；$I_p \propto c$ 的关系仍然是确定的，这是它的定量基础。峰值点所对应的电位为 E_p 取决于被测离子的特性和底液的情况，一般说，还原波的 E_p 值比恒电位极谱法的半波电位 $E_{1/2}$ 要稍负一点。为了降低充电电流 I_c 对示波极谱波形的影响，应当尽可能降低扫描电压的变化率并要求滴汞周期长一些，为此，目前使用 7s 的下落周期，前 5s 为休止时间，后 2s 为扫描时间，并选定扫描电压变化幅度为 0.5V，因而扫描电压的变化率为 0.25V·s^{-1}，扫描电压的起始电位 E_0 可以任意选择，这样在休止时间还原上去的物质也有足够时间氧化回来，以保证每次扫描前溶液的情况都完全一样。这种电压扫描是单扫描，即在一个滴汞的后期汞粒面积变化率最小的 2s 内加入一个锯齿波电压，在上述的条件下可以得到最佳的测量结果。

I-E 型示波极谱的检测极限可达 5×10^{-8}mol·L^{-1}，可以分辨峰电位只差 35mV 的相邻波，若和伏安溶出法相结合灵敏度可提高至 10^{-9}mol·L^{-1}的量级。

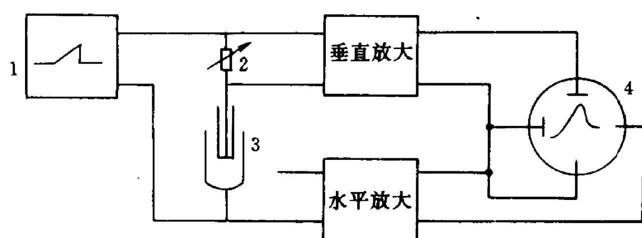


图 9-1　示波极谱仪基本线路图

1—极化电压发生器；2—测量电阻；3—电解池；4—示波器

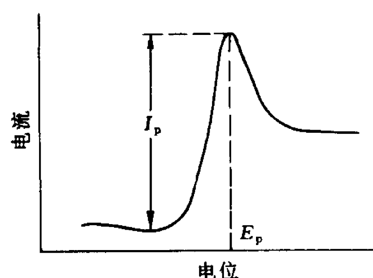


图 9-2　单扫描示波极谱曲线

表 9-14 为一些离子在常用支持电解质中波峰电位（E_p，vs. SCE）。

表 9-14　几种离子在常用支持电解质中的波峰电位

（相对于饱和甘汞 vs. SCE 电极）

离子	支持电解质	还原波 E_p/V	氧化波 E_p/V	备注
Bi^{3+}	1mol·L^{-1}HCl	−0.10	−0.08	很灵敏
	1mol·L^{-1}KCl	−0.11	−0.09	
	1mol·L^{-1}NH_4Cl-1mol·L^{-1}NH_4OH	−0.62	−0.45	
	1mol·L^{-1}1/2H_2SO_4			无峰
	1mol·L^{-1}NaOH	−0.74	−0.46	很灵敏
	1mol·L^{-1}HAc-1mol·L^{-1}NaAc	−0.69	−0.65	微量氧的存在，严重影响波峰值
Cd^{2+}	1mol·L^{-1}HCl	−0.67	−0.64	很灵敏
	1mol·L^{-1}KCl	−0.66	−0.62	很灵敏
	1mol·L^{-1}NH_4Cl-1mol·L^{-1}NH_4OH	−0.84	−0.82	很灵敏
	1mol·L^{-1}1/2H_2SO_4	−0.60	−0.57	很灵敏
	1mol·L^{-1}HAc-1mol·L^{-1}NaAc	−0.64	−0.62	很灵敏
	3.6mol·L^{-1}KBr-0.6mol·L^{-1}HCl	−0.76	−0.74	很灵敏
Cu^{2+}	1mol·L^{-1}HCl	−0.23	−0.16	不灵敏
	1mol·L^{-1}KCl	−0.24	−0.17	不灵敏
	1mol·L^{-1}NH_4Cl-1mol·L^{-1}NH_4OH	−0.56	−0.48	有极大，可加动物胶抑制
	1mol·L^{-1}1/2H_2SO_4	−0.01	+0.03	不灵敏
In^{3+}	1mol·L^{-1}HCl	−0.61	−0.59	很灵敏
	1mol·L^{-1}KCl	−0.61	−0.59	不灵敏
	1mol·L^{-1}NH_4Cl-1mol·L^{-1}NH_4OH	−0.96	−0.79	有极大，加少量动物胶可抑制
	1mol·L^{-1}H_2SO_4	−0.53	−0.51	灵敏度低，氧化波形很好，还原波形极钝
	1mol·L^{-1}NaOH	−1.14	−1.03	
	1mol·L^{-1}HAc-1mol·L^{-1}NaAc	−0.68	−0.66	有轻微极大，可加动物胶抑制
	3.6mol·L^{-1}KBr-0.6mol·L^{-1}HCl	−0.62	−0.60	很灵敏
Ni^{2+}	1mol·L^{-1}KCl	−1.17	−1.05	不灵敏氧化峰极钝
	1mol·L^{-1}NH_4Cl-1mol·L^{-1}NH_4OH	−1.12	−1.04	有极大，可加动物胶抑制
	1mol·L^{-1}1/2H_2SO_4			与 H^+ 峰相邻，只有用导数波才可分辨
Pb^{2+}	1mol·L^{-1}HCl	−0.45	−0.42	很灵敏
	1mol·L^{-1}KCl	−0.45	−0.42	很灵敏
	1mol·L^{-1}NH_4Cl-1mol·L^{-1}NH_4OH	−0.54	−0.52	有极大，可加动物胶抑制
	1mol·L^{-1}1/2H_2SO_4	−0.41	−0.38	
	1mol·L^{-1}NaOH	−0.77	−0.73	有极大，可加动物胶抑制
	1mol·L^{-1}HAc-1mol·L^{-1}NaAc	−0.50	−0.46	很灵敏
	3.6mol·L^{-1}KBr-0.6mol·L^{-1}HCl	−0.57	−0.55	很灵敏

续表

离子	支持电解质	还原波 E_p/V	氧化波 E_p/V	备注
Sb^{3+}	1mol·L^{-1}HCl	−0.15	−0.13	很灵敏
	1mol·L^{-1}KCl	−0.17	−0.15	氧化波形极好
	1mol·$L^{-1}NH_4Cl$-1mol·$L^{-1}NH_4OH$	−0.85	−0.79	氧化波形不好
	1mol·L^{-1}NaOH	−1.27	−1.14	
	1mol·L^{-1}HAc-1mol·L^{-1}NaAc	−0.62	−0.52	不灵敏
Sn^{2+}	1mol·L^{-1}HCl	−0.50	−0.46	很灵敏
	1mol·L^{-1}KCl	−0.38	−0.35	很灵敏
	1mol·L^{-1}1/2H_2SO_4	−0.46	−0.43	不灵敏
	3.6mol·L^{-1}KBr-0.6mol·L^{-1}HCl	−0.52	−0.51	很灵敏
Tl^{+}	1mol·L^{-1}HCl	−0.53	−0.48	不灵敏
	1mol·L^{-1}KCl	−0.53	−0.47	很灵敏
	1mol·$L^{-1}NH_4Cl$-1mol·$L^{-1}NH_4OH$	−0.53	−0.47	
	1mol·$L^{-1}H_2SO_4$	−0.50	−0.46	
	1mol·L^{-1}NaOH	−0.52	−0.45	
	1mol·L^{-1}HAc-1mol·L^{-1}NaAc	−0.50	−0.44	
Zn^{2+}	1mol·L^{-1}HCl	−1.08	−1.01	氧化峰较还原峰锐
	1mol·L^{-1}KCl	−1.07	−0.99	氧化峰的波形和灵敏度均较还原峰好
	1mol·$L^{-1}NH_4Cl$-1mol·$L^{-1}NH_4OH$	−1.39	−1.30	有极大，可加动物胶抑制
	0.5mol·$L^{-1}H_2SO_4$	−1.10	−1.00	不灵敏
	1mol·L^{-1} NaOH	−1.55	无	
	1mol·L^{-1}HAc-1mol·L^{-1}NaAc	−1.08	−1.00	

二、水及模型溶液中微量物质的线性扫描极谱测定

表 9-15 水及模型溶液中微量物质的测定

分析试样	被测定物质	支持电解质	E_p/V	灵敏度	备注	文献
环境水	Al^{3+}	HAc-NaAc(pH=5.5～7.0)-铍试剂(Ⅱ)	−0.65	(0.004～0.4)μg·ml^{-1} 检测限:0.002μg·ml^{-1}		210
水	B	pH3.95 柠檬酸盐缓冲液-1.5×10^{-4}mol·L^{-1}铍试剂(Ⅱ)-0.01mol·L^{-1} EDTA	−0.4	(0.01～0.4)μg·ml^{-1}	5倍于硼的铜有干扰，可加1%三乙醇胺消除之	211
水样	Ba^{2+}	0.05mol·$L^{-1}NH_3$-0.01mol·$L^{-1}NH_4Cl$-二溴-氯-偶氮氯磷，pH10	−1.15	(0.5～7)×10^{-8} mol·L^{-1}		212
水样、血样	Ca^{2+}	KOH-2×10^{-4} mol·L^{-1}铬黑T-0.5%三乙醇胺	−0.97	(0～7)μg·ml^{-1} 检测限:0.15μg·ml^{-1}		213
水样	Cd^{2+}	NH_3-NH_4Cl-癸氧肟酸	−0.70	(1.8～3.6)×10^{-6} mol·L^{-1} 检测限:1.8×10^{-8} mol·L^{-1}		214
水样	Cd^{2+}	HAc-NaAc(pH4.6)-钛铁试剂-巯基乙酸	−0.71	(0～2.0)μg/10ml	二阶导数波，以测量后脚波的波高	215
污水	Cu^{2+}	0.0005%水杨醛肟-2% NH_4F-2%六亚甲基四胺	−0.44	(0.001～0.1)μg·ml^{-1}		216

续表

分析试样	被测定物质	支持电解质	E_p/V	灵敏度	备注	文献
饮用水、矿泉水	Cu^{2+}	试铁灵-氯化四苯胂	−0.41	0.0002μg·ml^{-1}		217
	Pb^{2+}		−0.57	0.001μg·ml^{-1}		
工业废水	Cu^{2+}、Cd^{2+}、Ni^{2+}、Zn^{2+}	NH_3-NH_4Cl	Cu^{2+}:−0.45（阳极化）	0.007mg·L^{-1}①	试样经H_2O_2-H_2SO_4消化后测定	218
			Cd^{2+}:−0.79（阳极化）	1μg·L^{-1}		
			Ni^{2+}:−1.12（阴极化）	0.008mg·L^{-1}①		
			Zn^{2+}:−1.39（阴极化）	0.009mg·L^{-1}①		
水样	Cr^{6+}	硫磷混酸-二苯卡巴肼	−0.2	(0.004～0.25)mg·L^{-1} 检测限:0.002mg·L^{-1}	0.02mgCu^{2+}存在时，可加10mgEDTA掩蔽之	219
天然水	F^-	六亚甲基四胺(pH=4.8～5.0)-镧-茜素	−0.68	(1×10^{-7}～6×10^{-6})mol·L^{-1}	导数波，以i_{p_2}峰测定	220
环境水	F^-	6×10^{-5}mol·L^{-1} Pr(Ⅲ)-2×10^{-5}mol·L^{-1}茜素络合剂-φ=0.05试液丙酮-pH4.8六亚甲基四胺	−0.67	(1.0×10^{-7}～1.0×10^{-6})mol·L^{-1}	反应需在40min后波高才稳定	221
模型溶液	Ge	一氯乙酸缓冲液(pH3)-2×10^{-5}mol·L^{-1}茜素络合剂-1.6×10^{-2}mol·$L^{-1}$$VOSO_4$-EDTA	−0.52	(2.0×10^{-8}～4.0×10^{-6})mol·L^{-1} 检测限:1.0×10^{-8}mol·L^{-1}	以i_{p_1}峰测量	222
	In	0.03mol·L^{-1}邻苯二甲酸氢钾-5×10^{-6}mol·L^{-1}二甲酚橙，pH3.9	−0.68	(1.0×10^{-7}～3.0×10^{-6})mol·L^{-1} 检测限:5.0×10^{-9}mol·L^{-1}		223
工业废水，地下水	In^{3+}	HCl-NaAc(pH2.5)-2-巯基苯并噻唑-7-碘-8-羟基喹啉-5-磺酸	−0.64	(7.0×10^{-10}～8.8×10^{-7})mol·L^{-1} 检测限:3×10^{-10}mol·L^{-1}		224
自来水，毛发	Mn^{2+}	2%乙二胺(pH11.5)	−1.8	(0.05～6)μmol·L^{-1} 5×10^{-8}mol·L^{-1}	3倍Mn^{2+}量的Co^{2+}的干扰，可加α-亚硝基-β-萘酚消除，As^{3+}，Fe^{3+}亦有一定干扰	225
湖水，人参	Mo^{6+}	邻苯二酚-溴酸钠-乙酸盐缓冲液	−0.42	(0.01～1)×10^{-7}mol·L^{-1}	V(Ⅴ)量不得超过0.0025μg·ml^{-1}	226
天然水	Mo^{6+}	H_2SO_4-$KClO_3$-苯羟乙酸-EGTA-丙二酸	−0.10（起始电位）	(0.0004～0.08)μg·ml^{-1}		227
鱼塘水，自来水	Ni^{2+}	4-(2-吡啶偶氮)间苯二酚(PAR)-NaOH-柠檬酸钠	−0.94	(0.005～0.8)μg·ml^{-1}		228
水，食品	NO_2^-	Ni^{2+}-SCN^--H_2SO_4	−0.57	2×(10^{-8}～10^{-6})mol·L^{-1} 8×10^{-9}mol·L^{-1}	食品用水浸泡一天后测定	229
水	P(黄磷)	酒石酸锑钾-钼酸铵-抗坏血酸-丙酮-丁酮	−0.64		样品经苯萃取，溴水处理后测定	230
水	Pb^{2+}	0.1mol·L^{-1}HCl-0.01%动物胶		(0.2～5)×10^{-5}mol·L^{-1}		231
镀钯溶液	Pd^{2+}	2mol·$L^{-1}$$NH_3$-2mol·$l^{-1}$$NH_4Cl$	−0.50（原点电位）	(0.02～0.1)mg·ml^{-1}		232

续表

分析试样	被测定物质	支持电解质	E_p/V	灵　敏　度	备　　注	文献
地面水、深井水、工业废水	S^{2-}（硫化物）	0.2mol・L^{-1} NaOH-0.5%EDTA-0.2%抗坏血酸	−0.67	（0.008～0.12）mg・L^{-1} 0.0035mg・L^{-1}		233
水样、铁矿石	Si^{4+}	0.1mol・L^{-1}HCl-7×10^{-5}mol・L^{-1}Sb(Ⅲ)-3×10^{-3}mol・$L^{-1}$$MoO_4^{2-}$-3×$10^{-3}$罗丹明B	−0.46	(0～0.2)μg・ml^{-1} 0.0006μg・ml^{-1}	PO_4^{3-}产生严重正干扰，可加草酸掩蔽之	234
废水	Sn^{4+}	巯基乙酸-HAc-NaAc(pH4.75)	−0.70	（0.001～0.02）μg・ml^{-1}	二价导数波，废水中共存离子超过允许量时，可用巯基棉分离后测定	235
水样	Sn^{4+}	H_2SO_4-$H_2C_2O_4$-新亚甲蓝-甲苯胺蓝-氯化十二烷基吡啶	−0.60	6.7nmol・L^{-1}～5.0μmol・L^{-1}，5.0nmol・L^{-1}		236
水样	Sb^{3+}	H_2SO_4-NaAc-Se^{4+}-草酸铵-α,α′-联吡啶	−0.31	(0.5～200) ng・ml^{-1}		237
	Sn^{4+}		−0.49	(0.8～250) ng・ml^{-1}		
天然水	V^{5+}	HAc-NaAc(pH3.7)-柠檬酸铵-苯羟乙酸-NaF-铜铁试剂	−0.86	0.05μg・L^{-1}	水样需经活性炭吸附富集、洗脱、消化后测定	238
自来水	V^{5+}	3，5-Br_2-PADAP-二苯胍-$NaBrO_3$	−0.27	(0.04～18) ng・ml^{-1}		239
水、空气	一乙胺	KH_2PO_4-硼砂-NaOH	−1.42	(0.10～10.0)μg・ml^{-1} 0.01μg・ml^{-1}	一乙胺与对硝基苯胺重氮盐形成偶氮化合物后测定	240
工业废水、空气	甲醛	乙酸-乙酸铵-乙酰丙酮	−0.96	(0.002～1.0)μg・ml^{-1} 0.002μg・ml^{-1}	测定甲醛与乙酰丙酮反应产物	241
工业废水、自来水	对硝基苯胺	NH_3-NH_4Cl pH11.0	−0.79	(10^{-4}～2×10^{-7}) mol・L^{-1}		242
水、空气	亚硝酸盐氮	对氨基苯磺酸-盐酸萘乙二胺-氨水	−0.50	0.001μg・ml^{-1}		243
电镀废水	硫脲	Cu^{2+}-KBr-氨基乙酸	−0.22	(0.1～5) ×10^{-7} mol・L^{-1} 5×10^{-9}mol・L^{-1}	S^{2-}、Ag^+、Au^{3+}有较大干扰	244
废水	黑索金或环三亚甲基三硝胺(RDX)	0.1mol・L^{-1} $NaNO_3$ pH=6～8	−0.56	(0.08～40) μg・ml^{-1}	TNT有干扰	245
漂白水、自来水	氯仿	乙二胺-EDTA	−1.68	(2.6×10^{-5}～1.23×10^{-2}) mol・L^{-1} 1.03×10^{-5}mol・L^{-1}		246

① 实测值，非检测限。

三、矿石、矿物产品中金属元素的线性扫描极谱测定

表 9-16　矿石矿物产品中金属元素的测定

分析试样	被测定物质	支持电解质	E_p/V	灵　敏　度	备　　注	文献
锌精矿	As	2mol・$L^{-1}$$H_2SO_4$-Te（Ⅳ）-KI-动物胶	−0.6	(0.04～1.0) μg・ml^{-1}		247
矿石、水样、人发	As	NH_4I-H_2SO_4-Te（Ⅳ）	−0.6	(0.001～1.3)μg・ml^{-1}	导数波	248

续表

分析试样	被测定物质	支持电解质	E_p/V	灵敏度	备注	文献
矿石	As(Ⅲ)	H_2SO_4-HCl-KBr-Se(Ⅳ)	−0.53	0.001μg·ml^{-1}	矿石中的微量 As 用巯基棉富集后测定	249
岩石，辉锑矿	As	铋盐-抗坏血酸-羟胺-钼酸胺-H_2SO_4-羧甲基纤维素钠	−0.47	(0.01～2.5)μg·ml^{-1}	二阶导数波	250
矿样	Au	1.4mol·$L^{-1}H_2SO_4$-巯基苯并噻唑	−0.95	(0.002～0.1) μg·ml^{-1}	用巯基棉分离富集	251
矿石	Au	(1+1) H_3PO_4-铋试剂(Ⅰ)	−1.0	(0.02～0.58) μg·ml^{-1}		252
矿石	Bi	pH6.7 柠檬酸铵-硫酸羟胺-氢氧化铵-钛铁试剂	−0.30	(0.002～1) μg·ml^{-1}		253
化探矿样	Bi(Ⅲ)	pH10.5 的 Kolthoff 缓冲液-溴邻苯三酚红	−0.65	(0.06～6)μmol·L^{-1} 2.0×10^{-8}mol·L^{-1}		254
矿石(含钴和锡)	Cd^{2+}、Pb^{2+}、Cu^{2+}、Zn^{2+}	H_3PO_4-HCl-NaCl-抗坏血酸	Cu: −0.20 Pb: −0.40 Cd: −0.66 Zn: −1.07	(0～0.4) mg·ml^{-1}	导数波	255
矿样	Cd^{2+}、Cu^{2+}、Pb^{2+}、Zn^{2+}	0.06mol·L^{-1}HCl-5%NH_4Ac-5%盐酸联氨	Cu: −0.46 Pb: −0.70 Cd: −0.90 Zn: −1.28	(0.1～25.0) mg		256
铜精矿	Cd^{2+}、Pb^{2+}、Zn^{2+}	0.4mol·L^{-1}HCl-0.8 mol·L^{-1}乙酸钠-0.08 mol·L^{-1}抗坏血酸-0.04mol·L^{-1} KSCN-0.04%淀粉-0.0001mol·L^{-1}氨三乙酸	Pb: −0.46 Cd: −0.64 Zn: −0.97	(0.001～5)%①		257
铁矿	Co^{2+}、Ni^{2+}	0.025%丁二肟-0.2 mol·L^{-1}磺基水杨酸-0.25 mol·L^{-1} NH_3-1 mol·$L^{-1}NH_4Cl$		Co: (0～0.6) μg·ml^{-1} Ni: (0～0.8) μg·ml^{-1}		258
矿石	Cu^{2+}	噻唑偶氮间苯二酚(TAR)-氢氧化铵	−0.89	(0.024～0.4)μg·ml^{-1}	用双硫腙 CCl_4 萃取分离后测定	259
矿石和矿物产品(锌精矿，铅精矿，铜精矿，黄铁矿，精矿，熔块，氧化钴)	Cu^{2+}、Pb^{2+}、Cd^{2+}、Zn^{2+}	3.4mol·L^{-1}NaCl-7.5×10^{-2}mol·$L^{-1}N_2H_2$·HCl-0.1 mol·L^{-1}HCl-抗坏血酸	Cu^{2+}: −0.26 Pb^{2+}: −0.46 Cd^{2+}: −0.65 Zn^{2+}: −1.05	0.02%① 0.03%① 0.003%① 0.18%①	能用于<0.2%的 Ni，>50%的 Co 以及等于 30%Fe 和 Mn 的矿物中 Cu，Pb，Cd，Zn 的测定	260
矿石	Cr_2O_3	1mol·L^{-1}NaOH-酒石酸钾钠-KI	−0.85	(0.001～50)%①	导数波，大量 Al 不干扰测定	261
锰矿	Fe^{3+}、Zn^{2+}、Pb^{2+}	氨三乙酸-$(NH_4)_2CO_3$-NH_3	Fe: −0.25 Zn: −1.20 Pb: −0.60 (均为原点电位)	(0.50～20) mg (0.05～3.0) mg	在记录 Fe、Zn 的波高以后，在试液中加入抗坏血酸，再记录 Pb 波	262
矿石	Gd(Ⅲ)	苄基十四烷基二甲基氯化铵-铜铁试剂-NH_4Cl-NH_3，pH3	−1.70 (vs. Ag 电极)	(1.2×10^{-9}～1.2×10^{-8})mol·L^{-1}	试样分解后，用 PMBP-TBP-苯萃取，用 HCl 反萃取后测定	263

续表

分析试样	被测定物质	支持电解质	E_p/V	灵敏度	备注	文献
置换渣（含锗0.0005%～7.5%），中性低硫渣，锗精矿置换前液、酸浸液、及铟萃取液	Ge^{4+}	1.25mol·$L^{-1}Na_2CO_3$-0.25mol·L^{-1} EDTA-0.003%聚乙烯醇	−1.55	(0.1～250) μg·ml^{-1}		264
矿石	Ge^{4+}	HCl-KCl-HAc-邻苯二酚 (pH2.4)	−0.3(起始电位)	0.005μg·ml^{-1}	试样经H_2SO_4-HNO_3-HF分解，在10mol·L^{-1}HCl介质中用CCl_4萃取后测定	265
矿样	In(Ⅲ)	0.06mol·$L^{-1}NH_4Ac$-4-(2-噻唑偶氮)-间苯二酚(TAR)-十二烷基磺酸钠	−0.50(起始电位)	(1×10^{-8}～1×10^{-6}) mol·L^{-1} 5×10^{-9}mol·L^{-1}	矿样分解后，用乙酸丁酯萃取，HCl反萃取后测定	266
矿石	La，Ce，Pr-Nd	0.05mol·$L^{-1}NH_4Cl$-0.005%铜铁试剂-0.002%聚乙烯醇，pH4.5	−1.65	(5×10^{-8}～5×10^{-7}) mol·L^{-1}		267
矿石及石煤	Mo，V_2O_5	H_2SO_4-苦杏仁酸（苯羟乙酸）-$KClO_3$	Mo：0.0 V：−0.7 (两者均为原点电位)		测完Mo后试液需在沸水浴中加热30min，冷却后测V	268
矿石	Mo，W-(WO_3)	H_2SO_4-二苯羟乙酚-辛可宁-8-羟基喹啉-$KClO_3$	Mo：−0.45 W：−0.75	0.0005μg·ml^{-1}		269
	Mo(Ⅵ)	0.1mol·L^{-1} LiCl-10-十一碳烯氧肟酸	−0.63	(1.0×10^{-8}～1.0×10^{-5}) mol·L^{-1} 1.0×10^{-9}mol·L^{-1}	二阶导数波	270
	Mo(Ⅵ)	甲基红-NaOH	−0.70	(1.6～100) ng·mL^{-1} 0.8ng·ml^{-1}	利用Mo(Ⅵ)对硫酸联氨还原甲基红有催化作用，试液先在硫酸联氨-甲基红中于100℃反应15min，而后在碱性溶液中测定甲基红的还原波，间接测定Mo(Ⅵ)	271
	Mo，W	酒石酸-磷酸-抗坏血酸	Mo：−0.25 W：−0.55	0～10mg①	测定Mo后，试液加HCl和动物胶测W	272
	Nb(Ⅴ)	二苯基乙酸-四甲基溴化铵-$KClO_3$，pH2	−0.85(起始电位)	(0.002～0.02) μg·ml^{-1}		273
岩石，钢铁	Nb (Nb_2O_5)	1mol·L^{-1}HCl-0.1mol·$L^{-1}NaNO_3$-EDTA	−0.75	(0.001～0.1)μg·ml^{-1}	铌-酒石酸-硝基磺酚S络合物被测定	274
铌、钽矿	Nb^{5+} (Nb_2O_5)	15mol·$L^{-1}H_2SO_4$	−0.5(起始电位)	0.3416mg·ml^{-1}① (Nb_2O_5)	以铌的第一波高测量	275
	Ti^{4+} (TiO_2)	9mol·$L^{-1}H_2SO_4$	−1.0(起始电位)	0.0379mg·ml^{-1}① (TiO_2)		
矿石	Pb(Ⅱ)	8×10^{-3} mol·L^{-1} NaOH-N-(8-喹啉基)-N'-苯基硫脲-$KClO_3$	−0.66	(4.0×10^{-8}～4.5×10^{-6}) mol·L^{-1}		276
	Pd	0.28mol·L^{-1} NaOH-1,2-环己烷二酮二肟-吡啶-抗坏血酸	−1.12	0.005μg·ml^{-1}		277

续表

分析试样	被测定物质	支持电解质	E_p/V	灵敏度	备注	文献
矿石	Pt	1.5mol · L^{-1} H_2SO_4-1.5%mol · L^{-1} NH_4Cl-0.004mol · L^{-1} $(CH_2)_6N_4$	−0.96	2.5×10^{-10}mol · L^{-1}	在双十二烷基双硫代乙二酰胺的丙酮盐酸溶液中络合Pt用氯仿萃取，去有机物后测定	278
	Re	2.2mol · L^{-1} H_2SO_4-1.5×10^{-3}mol · L^{-1}甲醛-1.6×10^{-3}mol · L^{-1} $CuSO_4$	−1.20	(0.001～0.015)μg · ml^{-1}		279
	Re	HCl-吡咯烷二硫代氨基甲酸氨-硫脲-乙醇	−0.70	0.002μg	pH＝5～6时，用8-羟基喹啉-氯仿萃取W，Mo后测定	280
	Ru	H_2SO_4-罗丹明B-KIO_4		(0.822～24.8) nmol · L^{-1} 0.168nmol · L^{-1}		281
	Sb(Ⅲ)	H_2SO_4-NH_4Ac-0.5μg · ml^{-1}Se(Ⅵ)-$(NH_4)_2C_2O_4$, pH3	−0.30	(8.2×10^{-9}～2.5×10^{-6}) mol · L^{-1}		282
		H_2SO_4-乙酸铵-K_2SO_4-邻苯三酚红-Se	−0.31	(0.001～0.3)μg · ml^{-1}		283
	Sb(Ⅲ), Sn(Ⅳ)	2.5×10^{-7}mol · L^{-1} Se (Ⅵ)-5×10^{-4}mol · L^{-1} V (Ⅳ)-0.08%盐酸羟胺	Sb(Ⅲ)-0.44 Sn(Ⅳ)-0.63	0.50μg · g^{-1}① 4.0μg · g^{-1}①	试样分解后经苯-溴化物萃取，苏木精溶液反萃取，在pH3测锑，pH4测锡	284
	Sn^{4+}	1.6mol · L^{-1}HCl-0.02%四苯砷氯盐酸盐-抗坏血酸	−0.40（起始电位）	0.05μg · ml^{-1}	需扣除空白	285
矿样	Te	盐酸-结晶紫	−0.90	(2.4～80) ng · g^{-1} 0.8ng · g^{-1}	导数波	286
矿石	U(Ⅵ)	1mol · L^{-1}HAc-NaAc-0.001%铜铁试剂-4%氨基三乙酸	−0.44	(8.5×10^{-8}～8.5×10^{-6}) mol · L^{-1}	用于钼、钨含量不高的酸可溶性矿	287
	V(Ⅴ)	[2-(3,5-二氯-2-吡啶偶氮)-5-二甲氨基酚]-$NaBrO_3$	−0.25	(0.04～12) ng · g^{-1} 0.02ng · g^{-1}		288
	V(Ⅴ)	HAc-NaAc-铜铁试剂-亚甲蓝	−0.85	(0.001～0.06) μg · ml^{-1}	Al，SiO_2的影响可加NaF消除；Ni，Mo，Cr的影响用柠檬酸铵-EDTA消除	289
	y	pH3.5NH_4Cl-铜铁试剂-二苯胍	−1.65	(1.0×10^{-10}～1.0×10^{-8})g · ml^{-1}		290
岩矿	Zr(Ⅳ)	0.20mol · L^{-1} HNO_3-1×10^{-4}mol · L^{-1}十二烷基磺酸钠	−1.10	(0.03～0.5) μg · ml^{-1} 0.01μg · ml^{-1}	导数波	291
矿石	Zr (Ⅳ)	HCl-酒石酸-PMBP	−1.00	(0.005～0.25) μg · ml^{-1} (0.02～0.8) μg · ml^{-1}	铪＜0.4μg · ml^{-1}不干扰锆的测定	292

①实测值，非检测限。

四、金属及合金中某些元素的单扫描极谱测定

表 9-17 金属及合金中某些元素的单扫描极谱测定

分析试样	被测定物质	支持电解质	E_p/V	灵敏度	备注	文献
钢样	As	2mol·$L^{-1}H_2SO_4$-0.2mol·L^{-1}KI	−0.4(起始电位)	0.003%～0.2%		293
	B	乙酸-乙酸钠(pH4)-铍试剂Ⅲ-EDTA	−0.46	0.0005%	在强碱性条件下分离铁后测定，需扣除空白	294
可锻铸铁，人发	Bi(Ⅲ)	0.2mol·L^{-1}氯乙酸-氯乙酸钠(pH2.5)-1.6×10^{-5}mol·L^{-1}双色素	−0.17	(8.0×10^{-8}～4.0×10^{-6})mol·L^{-1} 5×10^{-8}mol·L^{-1}	二阶导数波	295
铝合金	Cd	0.08mol·L^{-1} KCl-0.008%钽试剂-0.004%乙二胺-5%抗坏血酸	−0.40(起始电位)	(1.4×10^{-6}～2.1×10^{-5})mol·L^{-1}	导数波	296
	Cu(Ⅱ)	0.064mol·L^{-1} KOH-0.16mol·L^{-1} NH_3·H_2O-1.28×10^{-4}mol·L^{-1}铋试剂	−0.76	(8×10^{-9}～8×10^{-7})g·ml^{-1}	导数波	297
纯铍	Cu^{2+}	1mol·$L^{-1}H_3PO_4$	−0.20	0.2μg·g^{-1}	铍用HCl溶解后，在pH=4.5～5.0时用二乙基二硫代氨基甲酸盐萃取分离后测定	298
	Pb^{2+}		−0.65			
	Cd^{2+}		−0.80			
	Zn^{2+}	0.5mol·L^{-1}吡啶-1.0mol·L^{-1}KCl	−0.83			
	Ni^{2+}		−1.05			
	Co^{2+}		−1.09			
	Fe^{2+}	0.1mol·L^{-1} $(NH_4)_2C_2O_4$	−0.34			
	Mn^{2+}	1.0mol·L^{-1}KCl	−1.54			
标准钢样，茶叶	Mn(Ⅱ)	Na_2HPO_4-NaOH-镁试剂Ⅰ-KIO_4	−0.47	(5～70)ng·ml^{-1} 2.5ng·ml^{-1}	该法为测定镁试剂Ⅰ浓度变化而得Mn(Ⅱ)含量的动力学极谱法	299
钢铁	Ni(Ⅱ)	7%KSCN-5%$(CN_2)_6N_4$	−0.80	(4×10^{-6}～1×10^{-3})mol·L^{-1}		300
高温合金	Pb	0.02gKI-0.01g抗坏血酸-0.2g酒石酸-稀HCl	−0.52	0.00028%①	Pb用$SrCl_2$共沉淀与基体分离	301
金属锌	Pb	HCl-H_3PO_4-KCl	−0.40	0.1mg·L^{-1}		302
	Cd		−0.60	0.01mg·L^{-1}		
镉	Pb^{2+}	1mol·L^{-1} HCl	−0.30(起始电位)	0.0005%①		303
贵金属冶金物料	Rh	1.5mol·L^{-1} HCl-1.5×10^{-2}mol·L^{-1}甲醛	−0.8(起始电位)	(0.4～10)ng·mL^{-1}		304
高纯砷	Se^{4+}	HNO_3	−0.5(起始电位)	0.2ng·g^{-1}	以峰右侧计算峰高	305
铜合金(纯铜、黄铜、锡青铜)	Sn	乙酸铵-铜铁试剂-吐温	−0.78	10ng·g^{-1}	导数波	306
镍基及铁镍基高温合金	Sn	1mol·L^{-1} HCl	−0.20(起始电位)	1μg·g^{-1}	微量Sn需与氢氧化铍共沉淀，并用KI-MIBK萃取后测定	307

续表

分析试样	被测定物质	支持电解质	E_p/V	灵敏度	备注	文献
低、中、高合金钢；镍基高温合金钢	Sn	抗坏血酸-柠檬酸-KI-V（Ⅳ）	－0.40（起始电位）	(0.0004～0.1)μg·ml^{-1}	二阶导数波	308
硅锶钡铁合金	Ba	四甲基碘化铵-四甲基氢氧化铵，pH8	－1.95	(0.002～0.2)mg·ml^{-1}		309
	Sr		－2.15			
钢	Ti(Ⅳ)	十一碳-10-烯氧肟酸-氯化锂	－1.66	(10^{-9}～10^{-7})mol·L^{-1}		310
钢铁，铜铅镍合金	Ti	酒石酸铵-苯羟乙酸-$KClO_3$	－0.88	(0.002～0.2)μg·ml^{-1}		311

① 实测值，非检测限。

五、生物样品中某些微量物质的单扫描极谱测定

表 9-18 生物样品中某些微量物质的单扫描极谱测定

分析试样	被测定物质	支持电解质	E_p/V	灵敏度	备注	文献
人发	Ca	0.01mol·L^{-1} KOH-2.5×10^{-5}mol·L^{-1}茜素红	－0.96	(0.05～0.60)μg·ml^{-1}		312
血清		0.001%萘酚绿 B-0.005mol·L^{-1} KOH	－0.65	(1.0×10^{-6}～1.4×10^{-5}) mol·L^{-1}	按测试方法扣除相应空白	313
人发	Cu(Ⅱ)	0.06mol·L^{-1} NaOH-6.0×10^{-5}mol·L^{-1}组氨酸	－0.48	(1.0×10^{-7}～5.0×10^{-6}) mol·L^{-1}		314
茶叶，猪肝		溴邻苯三酚红-柠檬酸-柠檬酸三铵	－0.30	(8×10^{-8}～1.9×10^{-6}) mol·L^{-1}		315
人发		HOAc-NaOAc(pH4.1)-孔雀绿-次亚磷酸钠	－0.62	(5～50) ng·ml^{-1} 2.5ng·ml^{-1}	利用Cu(Ⅱ)对孔雀绿氧化次亚磷酸钠反应中的催化作用	316
人发，茶叶	Cu	1-(2-喹啉偶氮)-2,7-二羟萘-0.0025%Triton X-100，pH9.6	－0.41	(8.0×10^{-10}～2.0×10^{-6}) mol·L^{-1} 1.0×10^{-10}mol·L^{-1}		317
桃叶，甘蓝	Cu^{2+}	0.1mol·L^{-1}柠檬酸三铵-0.002mol·L^{-1}柠檬酸-3×10^{-5}mol·L^{-1}水杨基荧光酮	－0.30	(0.01～0.6) μg·ml^{-1}		318
茶叶	Cu^{2+}	磷酸盐缓冲液 (pH6.8 乙酰丙酮)	－0.25	(0.0013～3.2) μg·g^{-1}		319
猪肝(标准物)，水样	Fe^{3+}	HCl-溴邻苯三酚红	－0.70	(1～120) ng·g^{-1}	NO_2^-，SO_3^{2-}，I$^-$，EDTA有严重干扰	320
茉莉花，黛黛花，人发，人血清	Ge	苏木色精-偏钒酸铵-抗坏血酸-草酸	－0.57	(4.00×10^{-10}～1.12×10^{-6}) mol·L^{-1}		321
血清	Mg^{2+}	0.5mol·L^{-1} KOH-5×10^{-4}mol·L^{-1}铬黑 T-2%乙二胺	－0.86	0～0.4μg·ml^{-1}		322
指甲	Mg^{2+}	KOH-溴邻苯三酚红	－1.32	(0.01～0.6) μg·ml^{-1}		323

续表

分析试样	被测定物质	支持电解质	E_p/V	灵敏度	备注	文献
人发	Mg^{2+}	四(4-三甲胺苯基)卟啉-NaOH，pH12	−1.50	1.7×10^{-7} mol·L^{-1}	在pH=4～5时用铜铁试剂沉淀分离干扰元素	324
水培黄瓜叶	Nd^{3+}	pH=10～11，KNO_3-偶氮硝羧	−0.75	3×10^{-7}mol·L^{-1}		325
唾液	NO_2^-	1.2mol·L^{-1}氨水-8-羟基喹啉-EDTA	−0.70	(7×10^{-9}～5×10^{-6}) g·ml^{-1} 5×10^{-9}g·ml^{-1}	NO_2^-在酸性介质中与碱性染料品红重氮化后测定	326
人发、水、皮蛋	Pb(Ⅱ)	四(4-三甲胺苯基)卟啉-酒石酸钾钠-柠檬酸钠-KOH-TritonX-100	−1.08	(0.005～2) μg·ml^{-1}		327
小麦、磷脂、方便面、汽水	Pb^{2+}	$(CH_2)_6N_4$-HCl (pH5.4)-邻菲罗啉	−0.51	(0.015～1.0)μg·ml^{-1} 0.01μg·ml^{-1}	按测试方法扣除相应空白	328
血清、人尿、白酒	Pb^{2+}	钯试剂−0.1mol·L^{-1} Na_2CO_3	−0.65 (vs. Ag/AgCl)	(1×10^{-8}～2×10^{-6}) mol·L^{-1} 7×10^{-9}mol·L^{-1}	导数波	329
血清	Pt	氯化铵-六亚甲基四胺-柠檬酸三铵-硫酸	−0.92	(0.1～100) ng·ml^{-1} 0.01ng·ml^{-1}		330
植物样品(波菜、茶叶、马尾松、紫果、冬青)	RE(稀土总量)	NH_4Cl-罗丹明B-二苯胍，pH4.5	−1.50	(10^{-7}～10^{-6}) mol·L^{-1}		331
		二甲酚橙，$HOAc^-$ NaOAc，pH5	−0.80	(10^{-7}～10^{-6}) mol·L^{-1}		
粮食(面粉、大米粉)	Se(Ⅳ)	NH_3-NH_4Cl-KIO_3	−0.87	3.0×10^{-10}mol·L^{-1}	导数波	332
人发、井水、茶叶	Se	0.6mol·L^{-1} HOAc-0.002mol·L^{-1}对氨基苯磺酸	−0.63	(0.3～80) ng·ml^{-1} 0.15ng·ml^{-1}		333
色素及细菌色素	β-胡罗卜素	50%麦基尔文(Mcll-vaine)缓冲液-50% CH_3OH，pH4	−1.56	5×10^{-5}g·ml^{-1} (实测值)		334
	海生细菌素		−1.46			
	灵菌素		−1.30 −1.39(双峰)			
	花翠素(Violacein)	支持电解质同上，pH8	−0.98 或−1.40	(10^{-4}～10^{-5}) g·ml^{-1}		
西红柿	抗坏血酸	NaOH	−0.40	(8～160) ng·ml^{-1} 4ng·ml^{-1}	该法基于抗坏血酸能加速甲基橙和Br^-(在V(Ⅴ)存在时)的慢催化反应，测定反应产物的峰	335
人发	胱氨酸	Cu(Ⅱ)-乙二胺	−0.34	(5×10^{-8}～6×10^{-6}) mol·L^{-1} 3×10^{-8}mol·L^{-1}		336
食品(面包、方便面)	胱氨酸	氨基乙酸(pH8.2)-Pb(Ⅱ)	−0.59	(3.0×10^{-7}～1.0×10^{-6}) mol·L^{-1} 2.0×10^{-7}mol·L^{-1}	导数波	337
蛋白质	胱氨酸	8×10^{-3}mol·L^{-1}三乙醇胺-8.0×10^{-4}mol·L^{-1} Cu^{2+}，pH=10～11		(0.05～20) mg·L^{-1}		338
脱氧核糖核酸(DNA)水解液	腺嘌呤	1mol·L^{-1}抗坏血酸	−1.20	(1×10^{-7}～2×10^{-5}) mol·L^{-1}	导数波	339

六、某些药物的线性扫描极谱测定

表 9-19 某些药物的线性扫描极谱测定

分析试样	被测定物质	支持电解质	E_p/V	灵敏度	备注	文献
药片	乙酰螺旋霉素	0.05mol·L^{-1} NaOH	−1.52	(5.0～90) μg·ml^{-1} 2.0μg·ml^{-1}	二阶导数	340
注射液	丙酸睾丸素	pH6.5 的 B-R 缓冲液	−1.40	(2.7×10^{-7}～4.5×10^{-5}) mol·L^{-1} 1.0×10^{-7}mol·L^{-1}		341
原药	甲苯咪唑	0.1mol·L^{-1}甲酸-甲酸钠，pH3.6	−1.10 (vs. Ag 电极)	(2.0×10^{-5}～1.0×10^{-3}) mol·L^{-1}		342
药片	四环素	pH5.0 的 HOAc-NaOAc	−1.38	5.0×10^{-8} mol·L^{-1}	导数波	343
药物	司巴丁(或无叶豆碱，金雀花碱)	0.05mol·L^{-1} HOAc-0.10mol·L^{-1} NaOAc，pH4.96	−1.65	(4.0×10^{-7}～3.0×10^{-6}) mol·L^{-1} 6.0×10^{-8}mol·L^{-1}	导数波	344
卡马西平片剂	卡马西平	0.40mol·L^{-1} NaOH-0.15mol·L^{-1} KNO_3-0.0020%十二烷基磺酸钠(SLS)	−1.28	(5.0×10^{-6}～6.5×10^{-5}) mol·L^{-1} 1.0×10^{-6}mol·L^{-1}	表面活性剂 SLS 使波高增加 6 倍	345
血或尿	米托蒽醌(mitozantrone)	*N*-2-羟基乙基哌嗪-*N*′-2-乙基磺酸(HEPES)缓冲液，pH7.0	−0.83	(0.5～50) μmol·L^{-1} 0.1μmol·L^{-1}		346
血清	异烟肼	乙酸-磷酸缓冲液(pH2)-0.0014%十二烷基磺酸钠	−0.23	(8.0×10^{-8}～1.4×10^{-6}) mol·L^{-1} 5.0×10^{-8}mol·L^{-1}		347
血防肠溶片	呋喃双胺	0.2mol·L^{-1} NH_3-NH_4Cl	−0.1～−0.14	(2.4×10^{-7}～3.5×10^{-5}) mol·L^{-1} 1.0×10^{-7}mol·L^{-1}		348
药物	地高辛	0.01mol·L^{-1} ICH_2COONH_4-0.02mol·L^{-1} NH_4Cl	−1.54	(2.0～60) ng·ml^{-1}	安体舒通＜400 ng·ml^{-1}；黄体酮＜20 ng·ml^{-1}；甲基睾丸酮＜200 ng·ml^{-1}对测定无干扰	349
	洋地黄毒甙		−1.53	(5.0～400) ng·ml^{-1}		
	毛花强心丙		−1.60	(15～125) ng·ml^{-1}		
氟哌酸胶囊	氟哌酸	磷酸二氢钠-NaOH pH6.9	−1.48	(0.03～1.4) μg·ml^{-1} 0.02μg·ml^{-1}	导数波	350
药片	环丙沙星	0.1mol·L^{-1} NH_4Cl，pH6.0	−1.49	(25～2500) ng·ml^{-1} 5.9ng·ml^{-1}	二价导数	351
药品胶囊	盐酸环丙沙星	KH_2PO_4-KOH 缓冲液，pH6.9	−1.51	(1.00×10^{-7}～2.00×10^{-5}) mol·L^{-1}		352
片剂	维生素C(抗坏血酸)	α,α′-联吡啶 Fe(Ⅱ)-乙酸缓冲液	−1.07	(0～12.0) μg·ml^{-1} 1.0μg·ml^{-1}	本法根据α,α′-联吡啶 Fe(Ⅱ)极谱峰降低，测定抗坏血酸	353
片剂	氯米帕明(Clomipramin)	B-R 缓冲液(pH7.0)-0.002%聚乙氧基辛基苯基醚	−1.90	8.0×10^{-9} mol·L^{-1}		354
片剂	普雷林(puerarin)	1mol·L^{-1} H_2SO_4	−1.0	(0.4～6) μmol·L^{-1} 0.05μmol·L^{-1}		355

续表

分析试样	被测定物质	支持电解质	E_p/V	灵 敏 度	备 注	文献
药物片剂，原药	碘番酸	0.02mol·L^{-1} H_3PO_4-0.08mol·L^{-1}乙酸-0.08mol·L^{-1}硼酸	−0.72 −0.86	$(5.0\times10^{-7}\sim1.0\times10^{-6})$ mol·L^{-1}	导数波，以第一波−0.72V定量	356
尿样	磺胺嘧啶	B-R缓冲液，pH2	−0.66	$(1.0\times10^{-6}\sim1.0\times10^{-4})$ mol·L^{-1} 2.4×10^{-7}mol·L^{-1}	乙酸乙酯萃取，除去有机溶剂后测定	357

七、其他样品的测定

表 9-20 其他物质的测定

分析试样	被测定物质	支持电解质	E_p/V	灵 敏 度	备 注	文献
大气悬浮颗粒	Al	乙酸-乙酸铵(pH=5～8)-0.03%铍试剂			试样采集后经消化，酸溶，铜铁试剂$CHCl_3$萃取分离，水相再消化后测定	358
钍及钍的化合物：工业品Th，ThO_2；光谱纯ThO_2，$Th(NO_3)_4\cdot H_2O$；分析纯$Th(NO_3)_4\cdot H_2O$	Al^{3+}	乙酸-乙酸铵(pH=5.75±0.05)-5-磺基-2，4，2-三羟基偶氮苯	−0.63 (vs. Ag/AgCl)	1μg·g^{-1}	需做空白试验进行校正	359
镍盐(分析纯，化学纯)	Co(Ⅱ)	乙二胺-$NaNO_2$，pH10.9	−1.27	$(1\times10^{-8}\sim5\times10^{-6})$ mol·L^{-1} 5×10^{-9}mol·L^{-1}		360
油品脱臭催化剂	Co	0.01mol·L^{-1} NH_3-NH_4Cl (pH9.0) -10^{-4} mol·L^{-1}丁二酮肟	−1.20	$(1\times10^{-8}\sim1\times10^{-5})$ mol·L^{-1} 1×10^{-9}mol·L^{-1}		361
混凝剂：碱式氯化铝，硫酸铝，聚铁	Cr(Ⅵ) Pb(Ⅱ) Cd(Ⅱ) As	2mol·L^{-1} NH_3-0.1 mol·$L^{-1}$$NH_4Cl$	−1.77 −0.57 −0.72 −0.66	(0.01～0.44)μg·ml^{-1} 0.005μg·ml^{-1} 0.004μg·ml^{-1} 0.02μg·ml^{-1}	在此底液中首先测Cr；然后续加H_2SO_4、KI测Pb，Cd；再加亚碲酸钠测As	362
土壤，蔬菜	Cu(Ⅱ) Zn(Ⅱ)	0.01mol·L^{-1} HCl-4g·L^{-1}KSCN	−0.55 −1.08	(0.01～6) μg·ml^{-1} (0.1～5) μg·ml^{-1}		363
土壤	Cu Pb Cd	HNO_3-NaOAc(pH5.4)-7-碘-8-羟基喹啉-5-磺酸-氯化四苯砷	−0.45 −0.58 −0.68	(0.8～400) ng·ml^{-1} 0.4ng·ml^{-1} (1.5～60) ng·ml^{-1} 0.8ng·ml^{-1} (0.6～300) ng·ml^{-1} 0.3ng·ml^{-1}		364
发光材料	Eu^{3+}	0.01mol·L^{-1}乙二醇双(α-氨基乙基)醚四乙酸(GBETA) -0.4mol·L^{-1} NaCl	−1.10	$(1.0\times10^{-6}\sim1.0\times10^{-4})$ mol·L^{-1}		365
	Na^+ K^+	0.05mol·L^{-1}四丁基碘化铵-二甲基甲酰胺	−1.64 −1.67	$(6.0\times10^{-5}\sim1.0\times10^{-3})$ mol·L^{-1} $1.0\times10^{-5}\sim2.0\times10^{-3}$	适当加入18-冠-6可使钾钠离子的极谱波有效分开	366

续表

分析试样	被测定物质	支持电解质	E_p/V	灵敏度	备注	文献
发光材料	La^{3+}	0.08mol·L^{-1}KCl-2×10^{-4}mol·L^{-1}8-羟基喹啉-8×10^{-4}mol·L^{-1}马来酸,pH4.0	−1.50	(5×10^{-7}～5×10^{-6})mol·L^{-1}	以−1.50V处8-羟基喹啉峰的降低与La^{3+}浓度的线性关系进行定量测定	367
硝酸钴	Ni^{2+}	1mol·L^{-1}KSCN,pH=6～7.5	−0.88	0.0004%①		368
荧光级氧化钇	Ni^{2+}	HOAc-NaOAc(pH5)-KSCN-丁二肟				369
内燃机车冷却液	NO_2^-	HCl(pH2)-2×10^{-3}mol·$L^{-1}Mn^{2+}$	−1.32	(4.0×10^{-5}～4.0×10^{-3})mol·L^{-1}		370
肉制品:卤猪肉,卤牛肉,香肠,腊肉	NO_2^-	饱和硼砂-NaOH-8-羟基喹啉-EDTA	−0.56	(0.005～2.0)μg·ml^{-1}	在酸性条件下,NO_2^-与对氨基苯磺酸发生重氮化反应后测定	371
大气	O_3(臭氧)	磷酸缓冲液(pH2.5)-硫脲	−0.31	(1.0×10^{-7}～2.5×10^{-5})mol·L^{-1}1.9μg·L^{-1}		372
土壤,天然水	P	0.2mol·L^{-1}HCl-9.0×10^{-5}mol·L^{-1}V(Ⅴ)-3.0×10^{-3}mol·L^{-1}钼酸铵-14%丙酮	−0.40	(6.5×10^{-8}～9.7×10^{-6})mol·L^{-1} 5.0×10^{-8}mol·L^{-1}		373
土壤	PO_4^{3-}	HCl-抗坏血酸-钼酸铵-NH_3-NH_4Cl	−1.12	(5×10^{-8}～4×10^{-5})mol·L^{-1}		374
车间空气	Pb(Ⅱ)	HCl-乙醇-V(Ⅳ)-KI	−0.30(起始电位)	(0.005～1.0)μg·ml^{-1}		375
土壤,粮食	Pb(Ⅱ)	25%HCl-75g·L^{-1}酒石酸-25g·L^{-1}KI-15g·L^{-1}抗坏血酸-0.01g·L^{-1}聚乙烯醇	−0.48	(0.01～2.0)μg·ml^{-1}		376
煤飞灰标样	Se(Ⅳ)	HCl-酒石酸锑钾	−0.59	(1.26×10^{-8}～1.26×10^{-4})mol·L^{-1} 5.0×10^{-9}mol·L^{-1}	二阶导数波	377
	As(Ⅲ)		−0.79	(5.3×10^{-7}～2.6×10^{-4})mol·L^{-1} 2.7×10^{-7}mol·L^{-1}		
煤飞灰	V(Ⅴ)	0.1mol·$L^{-1}NH_4F$和6.0×10^{-5}mol·L^{-1}棓酸的Britton-Robinson②缓冲液,pH6.1	−0.66	(0.001～0.30)μg·ml^{-1}	二阶导数波	378
连二硫酸钠	Zn^{2+}	NH_4NO_3		10^{-4}μg·g^{-1}		379
	Bi^{3+},Sb^{3+}	NH_4NO_3-HCl		1μg·g^{-1}		
试剂	二苯胺磺酸钠	H_2SO_4-$NaNO_2$	−0.50	(2.0×10^{-7}～2.0×10^{-5})mol·L^{-1}	测定二苯胺磺酸钠亚硝化产物	380
三聚氰胺树脂碗	三聚氰胺	4mol·L^{-1}NaOH-0.4mol·L^{-1}KCl	−0.25	(2.0×10^{-6}～1.0×10^{-4})mol·L^{-1}		381
试剂	罗丹明6G	HOAc-NaOAc pH5.67	−0.79(峰1) −1.42(峰2)	(8.0×10^{-7}～1.5×10^{-4})mol·L^{-1}		382
试剂	钒试剂	4%乙酸-0.12mol·$L^{-1}$$H_2SO_4$-4×$10^{-5}$mol·$L^{-1}$$NaNO_2$		(4.0×10^{-7}～1.2×10^{-4})mol·L^{-1} 1.0×10^{-7}mol·L^{-1}		383

① 实测值,非检测限。

② Britton-Robinson 缓冲液见本手册第一分册表。

参考文献

1 Tomihito K et al. Bunseki Kagaku, 1965; 14(6): 491

2 Chernov V M, Mater. Soveshch. Molodykh Spets., Vses. Nauch-Issled. Inst. Vodosnabzk Kanaliz., Gidrotekh Sooruzhenii Inzh. Gdrogool, 1966; 135 (Russ)

3 Bond A M et al. Anal Chem, 1975; 47(12):1906

4 Bond A M. Anal Chem, 1971; 43(12): 1658

5 Bond A M et al. Anal Chem, 1972; 44(11):1803

6 Bond A M. Anal Chem, 1974; 46(10):1531

7 Australian J. Sci Research, 1950; A3: 567

8 Pats R G et al. Zavod Lab, 1961; 27: 266

9 Cauterford D R. Anal Chem, 1974; 46(6):763

10 Motomu K et al. Anal Chim Acta, 1964; 31(1):11

11 Semochkina. Zavod Lab, 1964; 30(2):140

12 Beevers J R et al. J Electroanal Chem, 1959; 1: 39

13 Australian J. Sci Research, 1951; A4: 595

14 Nobahiko Ishibashi et al. Bunseki Kagaku, 1965; 14(1):62

15 Kamihiko Itsuki et al. Bunseki Kagaku, 1959; 8(11): 800

16 Kamihiko Itsuki et al. Bunseki Kagaku, 1959; 8(2): 92

17 Kamihiko Itsuki et al. Bunseki Kagaku, 1959; 8(9): 568

18 Ustimov A M et al. Zavod Lab, 1965; 31(4):420

19 Motomu K et al. Anal Chim Acta, 1964; 30(3): 248

20 Akira Kawase et al. Bunseki Kagaku, 1962; 11: 1152

21 Hideko Shirai. Bunseki Kagaki, 1960; 9: 206

22 Daido Ishii et al. Takeuchi Bunseki Kagaku, 1962; 11: 272

23 Tsugio Takeuchi et al. Kogyo Kagaku Zasshi, 1962; 65: 1339

24 Hiroko Okada et al. Kogyo Kagaku Zasshi, 1966; 68(12):2355

25 Ken Saito et al. Bunseki Kagaku. 1961; 10: 1345

26 Saichiro Onuki et al. Bunseki Kagaku, 1971; 20(10):1260

27 Tomoo Takahari et al. Bunseki Kagaku, 1965; 14(8): 737

28 Ohiko Kammori et al. Bunseki Kagaku, 1965; 14(11): 1030

29 Chiyokichi Kodo et al. Nippon Kinzoku Gakkaishi, 1965; 29(6):661

30 Massao Kawahata et al. Bunseki Kagaku, 1962; 11: 967

31 Pats R G et al. Zavod Lab, 1962; 28(1):18

32 Pats R G. Zavod Lab, 1963; 29: 395

33 Astafeva V V. Zavod Lab, 1976; 42(7):785

34 Bond A M et al. Anal Chem, 1973; 45(12): 2026

35 Mutsuo Kodama. Nippon Kagaku Zassi, 1961; 82: 1208

36 Veselago L L. Zh Analit Khim, 1970; 25: 72

37 Vladimirooa V M et al Zavod Lab, 1966; 32(9):1045

38 Tsugio Takeuchi et al. Bunseki Kagaku, 1962; 11: 1192

39 Mutsuaki Shinagawa et al. Bunseki Kagaku, 1966; 15(2): 149

40 Kamihiko Itsuki et al. Bunseki Kagaku, 1960; 9: 886

41 Hajime Ishii et al. Bunseki Kagaku, 1965; 14(2):149

42 Hajime Ishii et al. Bunseki Kagaku. 1965; 14(1):24

43 Takeshi Ishii et al. Rev Polarog, 1963; 11(3/4):160

44 Takeshi Ishii et al. Bunseki Kagaku, 1970; 19(10):1360

45 Takeshi Ishii et al. Bunseki Kagaku, 1970; 19(10):1364
46 Takeshi Ishii et al. Bunseki Kagaku, 1970; 19(7):938
47 Takeshi Ishii et al. Bunseki Kagaku, 1965; 14(10):886
48 Hisashi Sato. Eisei Shikensho Hokoku, 1961; 79: 65
49 Bond A M et al. Anal Chim Acta, 1976; 84: 37
50 Albota L A et al. Kolloidn Zh, 1974; 36(5):1022
51 Soichiro Musha et al. Bunseki Kagaku, 1964; 13(7):674
52 Lordi N G et al. J Am Pharm Assoc Sci Ed, 1960; 49: 371
53 Tadayuki Omura et al. Bunseki Kagaku, 1970; 19(7):941
54 Tadayuki Omura et al. Bunseki Kagaku, 1969; 18(8):943
55 Buchanan E B et al. Anal Chem, 1970; 42(3):370
56 Kakiyama H et al. Bunseki Kagaku, 1970; 19(7):902
57 Yoshimura W. Bunseki Kagaku, 1973; 22(10):1346
58 Yoshimura W. Bunseki Kagaku, 1974; 23(9):1000
59 Komatsu M et al. Bunseki Kagaku, 1972; 21(3):315
60 Hirata H et al. Nippon Kagaku Zasshi, 1964; 85(1): 26
61 Hirata H. Nippon Kagaku Zassi, 1961; 82: 1285
62 Yoshimura W et al. Bunseki Kagaku, 1976; 25(11):726
63 Yoshimura W et al. Bunseki Kagaku, 1975; 24(11):714
64 Hagiward K. Bunseki Kagaku, 1965; 14(2):145
65 Yoshikazu Y et al. Rev Polarog, 1961; 9: 62
66 Yamasaki S et al. Bunseki Kagaku, 1974; 23(12):1489
67 Yoshimura W. Bunseki Kagaku, 1972; 21(4):475
68 Itsuki K et al. Bunseki Kagaku, 1960; 9: 1062
69 Yanagihara T et al. Bunseki Kagaku, 1960; 9: 539
70 Ferrett D J et al. Analyst, 1955; 80: 132
71 Wood D F. Analyst, 1962; 87: 342
72 Wood D F et al. Analyst, 1962; 80: 342
73 Itsuki K et al. Bunseki Kagaku, 1960; 9: 557
74 Masayoshi I et al. Rev Polarog. 1966; 12(4):113
75 湖南冶金研究所分析室. 理化检验, 1974; 6: 16
76 Goode G C et al. Anal Chim Acta, 1962; 27: 422
77 Nakashisa F. Anal Chim Acta, 1963; 28: 54
78 Nakashima F. Anal Chim Acta, 1964; 30: 167
79 Nakashima F. Anal Chim Acta, 1964; 30: 255
80 Ferrett D J et al. Analyst, 1955; 80: 132
81 Tajima N et al. Bunseki Kagaku, 1961; 10: 146
82 Ferrett D J et al. Analyst, 1956; 81: 193
83 Kurobe M et al. Bunseki Kagaku, 1963; 12: 4
84 Tajima N et al. Bunseki Kagaku, 1960; 9: 801
85 Ferrett D J et al. Analyst, 1956; 81: 193
86 Okochi H et al. Bunseki Kagaku, 1969; 18(11):1376
87 Okochi H. Bunseki Kagaku, 1970; 19(5):659
88 广东化工学院仪器分析小组. 分析化学, 1975; 3(4):298
89 Kammori O et al. Bunseki Kagaku, 1966; 15(11):1219
90 Sudo E et al. Bunseki Kagaku, 1968; 17(3):338
91 Truffert L et al. Ann Fals Expert Chim, 1965; 58(667): 240

92 Miwa T et al. Talanta, 1971; 17: 108
93 Nakamura H et al. Bunseki Kagaku, 1964; 13(12): 1273
94 Kakumato S et al. Bunseki Kagaku, 1964; 13(10): 1016
95 Jennings V J. Analyst, 1962; 87: 548
96 Hagiwara K et al. Bunseki Kagaku, 1964; 13(8):788
97 Hagiwara K. Bunseki Kagaku, 1964; 13(2): 117
98 Yasumori Y. Collection Czechoslov Chem Communs, 1960; 25: 3385
99 Yasumori Y et al. Bunseki Kagaku, 1960; 9(8):680
100 Koyama K. Anal Chem, 1960; 32: 523
101 Ferrett D J et al. Analyst, 1955; 80: 132
102 Kaplan B Ya et al. Zovod Lab, 1963; 29(4):391
103 Seto J. Bunseki Kagaku, 1961; 10(10): 401
104 Suzuki M et al. Bunseki Kagaku, 1965; 14(10): 950
105 Hagiwara K. Bunseki Kagaku, 1970; 19(4): 563
106 Hayashi H. Bunseki Kagaku, 1969; 18(1):58
107 Ferrett D J et al. Analyst, 1954; 79: 731
108 广东化工学院仪器分析小组. 分析化学, 1975; 3(4): 298
109 Noshiro M et al. Bunseki Kagaku, 1966; 15(4): 356
110 Noshiro M et al. Bunseki Kagaku, 1966; 15(5):498
111 Masayuki K et al. Bull Chem Soc Jap, 1967; 40(1):97
112 Masayuki K et al. Review of polarography(Japan), 1965; 12(5～6): 169
113 Jeffreny E et al. Anal Chem, 1976; 48(1):209
114 Copeland R et al. Anal Chem, 1973; 45: 2171
115 Crosmun S T et al. Anal Chim Acta, 1975; 75: 199
116 Abuduliah M I et al. Aanl Chim Acta, 1972; 58: 283
117 Milner C W C. J Electroanal Chem, 1961; 2: 25
118 Takayanagi K et al. Talanta, 1986; 33(5):451
119 杨运发. 痕量分析, 1986; 1: 65
120 俞泽穆, 汪尔康. 分析化学, 1983; 11(5):369
121 Struys J, Wolfs P M. Anal Chim Acta, 1987; 199: 173
122 PAR(Princeton Applied Research)Corporation Anal Chem, 1971; 43(12):24A
123 Kamenev A I et al. Vestnik Mosk Univ Khim, 1971; 26: 1521
124 Dhaneshwar R G et al Analyst, 1987; 112(7): 1073
125 Bazzi A, West A et al Anal Lett, 1986; 19(23~24): 2243
126 Batley G E et al. J Electroanal Chem, 1974; 55: 23
127 Richard W et al. Anal Chem, 1976; 48(1):212
128 Ritchic Geraldine S P, Posner A M et al. Anal Chem Acta, 1980; 117: 233
129 Forsberg G et al. Anal Chem, 1975; 47: 1586
130 Myers D J et al. Anal Chem, 1973; 45: 267
131 Petter E et al. Anal Chem Acta, 1975; 79: 47
132 Naumann R et al. Z Anal Chem, 1971; 257: 337
133 Lagrou A et al. J Electroanal Chem, 1968; 19: 125
134 Lagrou A et al. J Electroanal Chem, 1969; 20: 443
135 Lagrou A et al. J Electroanal Chem, 1965; 10: 68
136 Lagrou A et al. J Electroanal Chem, 1968; 19: 413
137 Lagrou A et al. Anal Letter, 1971; 4: 573
138 Fawcett N C. Anal Chem, 1976; 48(1):215

139 Temmerman E et al. Anal Chim Acta，1968；43：263
140 Temmerman E et al. J Electroanal chem 1968；19：423
141 Temmerman R. J Electroanal Chem. 1966；12：158
142 Shkorbatova T L et al. Zh Analit Khim，1971；26：1521
143 Temmerman E et al. Anal Chim Acta，1970；50：505
144 Lagrou A et al. Z Anal Chem，1967；224：310
145 Parry E P. J Electroanal Chem，1967；13：177
146 陈江汉，夏之宁. 理化检验，1987；23(1)：2
147 Copeland R et al. Anal Chem，1967；45：2171
148 De Silva J A F et al. Anal Chim Acta，1973；66：23
149 De Silva J A F et al. Anal Chim Acta，1972；44：1145
150 Brooks M A et al. Anal Chem，1973；45：263
151 Brooks M A et al. Anal Chem，1975；47：2059
152 Calvo L et al. Analyst，1988；13(2)：321
153 Chang S K et al. Anal Chem，1977；49：2272
154 王光志，李克君等. 分析试验室，1994；13(4)：91
155 Jacobsen E et al. Anal Chim Acta，1973；64：473
Brooks M A et al. Talanta，1975；22(10/11)：849
156 分析化学，1992；20(11)1281
157 PAR(Princeton Applied Research)Corporation Anal Chem，1972；44(11)：18A
158 Woef G，Numberg H W. Z Anal Chem，1966；216：1969
159 Hasebe K et al. Anal Chem，1975；47：2412
160 Chang S K，Harrington G W. Anal Chem，1975；47：1857
161 蒋兴宗. 分析化学，1983；11(4)：300
162 蔡沛祥，余新志等. 分析化学，1995；23(6)：617
163 鄢宝珍，贾丰等. 分析化学，1983；11(7)：504
164 张祖训，沈祖荣. 化学学报，1984；42(6)：529
165 宋鸿，汪乃兴等. 高等学校化学学报，1985；6(11)：963
166 Gilbert D D. Anal Chem，1969；41(12)：1567
167 吴敦虎，田星叶等. 分析化学，1984；12(11)：1019
168 李培标，张成志. 分析化学，1991；19(2)：238
169 Hasebe K et al. Anal Chem，1975；47：2412
170 Linders C R，Vincke B J et al. J Pharm belg，1985；40：27
171 Vire J C et al. Anal lett，1982；15：1331
172 Temizer A，Ozaltin N. J Assoc Off Anal Chem，1986；69：192
173 Vire J C，Hermosa Gallo B et al. Analusis，1986；14：40
174 张秀琴，徐礼燊. 药学学报，1984；19：519
175 叶宪曾，江子伟等. 北京大学学报(自然科学版)1983;6:76
176 Sabharwal S et al. J Pharm Sci,1988;77:78
177 Mebsout F et al. Anal Lett,1984;17:805
178 Flato J B Anal Chem,1972;44:75A
179 梁云爱,罗振.分析测试学报,1994;13(2)：61
180 Jacobsen E，Fonahn W. Anal Chim Acta，1980；119：33
181 Temizer A，Ozaltin N. J Assoc Off Anal Chem，1986；69：192
182 汪乃兴，陈建民等. 药学学报，1990；25(5)：362
183 梁云爱，张天民. 药学学报，1992；27(2)：135
184 许之瑾，施清照，吕荣山. 电分析化学，1989；3(1)：53

185 Kadish K M et al. Anal Chem, 1975; 47: 1714
186 王宅中，杨鸿亮. 化学学报，1984；42(10)：1069
187 Szurley E, Brajter Toth A. Anal Chim Acta, 1983; 154: 323
188 Ellaithy M M et al. J Assoc Off Anal Chem, 1984; 67: 679
189 梁云爱，孙金辉. 分析试验室，1994；13(3)：57
190 张庆元，邓惠菇. 分析化学，1985；13：726
191 Alonso R M et al. Fresenius'Z Anal Chem, 1988; 332: 261
192 Vire J C et al. Fresenius'Z Anal Chem, 1981; 307: 277
193 同 [68]
194 姜永，周同惠. 药学学报，1984；19：195
195 宋鸿兹等. 高等学校化学学报，1985；6：963
196 Sulaiman S T, Hameed Y O. Anal Chim Acta, 1988; 206: 379
197 Ellaithy M M et al. J Assoc Off Anal Chem, 1981; 64: 1439
198 Barek J et al. Collect Czech Chem Commun, 1986; 51: 2466
199 徐礼桑等. 中草药，1985；16：216
200 Holak W, Krinitz B. J Assoc Off Anal Chem, 1980; 63: 163
201 Franklin Smith W et al. Anal Chim Acta, 1982; 141: 321
202 梁云爱，孙吉令. 1994；13(5)：47
203 汪乃兴，俞棠棣等. 分析化学，1990；18(3)：233
204 汪乃兴，赵宾等. 化学世界，1991；32(7)：315
205 Arranz Valentin J F. Analyst, 1988; 113(4): 629
206 徐兆瑜等. 分析化学，1985；13(5)：357
207 吴清国，刘快之，分析试验室，1993；12(6)：7
208 Lindguist J et al. Analyst, 1975; 100: 377
209 张剑荣，尹中仁等. 分析试验室，1993；12(5)：1
210 郑克勤. 分析化学，1988；16(10)：902
211 唐梅珍，彭玉秀. 理化检验(化)，1992；28(4)：231
212 陈艳玲等. 分析试验室，1989；8(3)：16
213 央珍，孟凡昌等. 分析化学，1988；16：812
214 范鸿章等. 分析化学，1989；17：324
215 方绍煊，杜祥云. 痕量分析，1987；3(3～4)：166
216 许支农，陈运和. 分析试验室，1988；7(3)：33
217 魏显有，刘丰茂等. 分析试验室，1995；14(4)：18
218 中国科学院光电技术研究所化学分析组. 分析化学，1977；5(5)：381
219 张寿松. 上海环境科学，1996；15(5)：28
220 李南强，尚晓. 分析试验室，1986；5(8)：12
221 郑戾芳，王爱兰等. 环境科学与技术，1995；3：38
222 李南强，邓大跃. 电分析化学，1987；1(1)：23
223 李启隆，李松梅. 分析测试通报，1989；8(3)：45
224 魏显有. 分析化学，1995；23(5)：502
225 孟凡昌，赵藻藩. 武汉大学学报(自)，1982；4：89
226 姜熙罗. 理化检验(化)，1984；20(4)：20
227 张胜义，胡乃梁. 分析试验室，1995；14(1)：48
228 胡克，苏东灵. 分析化学，1986；14(10)：734
229 高志强. 分析化学，1990；18(7)：623
230 王守明. 理化检验（化），1992；28(5)：304
231 Mitsuo Ito, Soichero Musha. Kogy Kagaku Zasshi, 1964; 67(11): 1807(日)

232 李福毅．理化检验（化），1982；18(5)：37
233 陶大钧，周元海．理化检验（化），1988；24(5)：283
234 朱化雨，张利等．理化检验（化），1994；30(5)：295
235 何祺麟．痕量分析，1987；3(3～4)：146
236 Zhang Y X，Zhu T et al. Anal Sci Apr，1996；12(2)：295
237 魏显有．理化检验（化），1996；32(5)：273
238 罗永义，张克荣等．分析化学，1994；22(5)：509
239 张成孝，杨俊华．分析化学，1990；18(5)：563
240 朱新河，蔡基伟等．分析测试学报，1993；12(2)：72
241 黎源清，牟文萱．分析化学，1993；21(7)：804
242 张勤．分析化学，1984；12(8)：757
243 张长庚，陈运和等．分析化学，1987；15(7)：640
244 马逸龙，费锡文等．分析化学，1984；12(12)：1067
245 沈志松，王维德．分析化学，1983；11(4)：289
246 韦进宜，廖宜勇．武汉大学学报（自），1993；4：94
247 纵素真．分析试验室，1982；2：62
248 谭政之，周瑞琼等．分析化学，1982；10(9)：551
249 韦纯敦．分析化学，1989；17(4)：337
250 李中植．分析化学，1990；18：246
251 但德忠，曹娟娟．分析化学，1989；17：527
252 张清香，徐先宏等．分析化学，1993；21(6)：744
253 魏显有．分析化学，1983；11(8)：619
254 刘家欣，彭清静等．化学世界，1996；37(8)：440
255 何醒群．分析化学，1982；10(6)：366
256 陈日初．分析化学，1982；10(8)：509
257 吴植理，秦祖锦．冶金分析，1986；6(5)：23
258 俞德先，周小力．分析试验室，1984；1：24
259 周如娥．分析试验室，1986；5(6)：10
260 Zavod Lab，1973；39：673
261 陈德真．分析化学，1985；13(12)：932
262 陈乃嶙，张秀娟．分析化学，1983；11(5)：374
263 姚修仁，周继兴等．分析化学，1986；14(6)：419
264 赵康甫，潘明财等．分析化学，1976；4(3)：186
265 段晓萍，汪云晃等．分析化学，1978；6(6)：486
266 李丽敏，孙天麟．理化检验（化），1994；30(5)：265
267 姚修仁，周继兴．分析化学，1983；11(11)：818
268 陈立义．理化检验（化），1982；18(4)：38
269 郑日云．分析试验室，1983；5：5
270 王宅中，王公华．分析化学，1987；15(8)：710
271 蒋治良．分析测试学报，1993；6：11
272 罗方雄．分析化学，1984；12(5)：477
273 罗泗坚，余振宝．分析试验室，1984；1：31
274 卢巽珍，李惠民等．理化检验（化），1988；24(4)：199
275 董绍俊，张安逸．中国科学院应用化学研究所集刊，第八集，1962：31
276 郑清四，王宅中．分析化学，1990；18(6)：525
277 石长海，孙兰生．分析试验室，1983；4：22
278 李力行．理化检验（化），1982；18(2)：22

279 舒柏崇. 分析化学，1986；14(5)：340
280 杨银川. 理化检验（化），1983；19(5)：32
281 Jian Z L，Wang L S. Anal Lett，1993；26(9)：1967
282 魏显有. 分析化学，1984；12(4)：265
283 魏显有. 冶金分析，1984；2：24
284 陈靖英. 分析化学，1988；16(5)：454
285 张德明，梁承荣等. 分析化学，1976；4(1)：23
286 朱丽华，施文赵. 分析试验室，1988；7(12)：63
287 基铨盛. 分析化学，1973；1(3)：22
288 张成孝，古亚宁. 分析试验室，1989；8(5)：17
289 李中植. 冶金分析，1988；8(5)：58
290 苏循荣，邓朝晖. 电分析化学，1989；3(1)：58
291 卢巽珍，李惠民. 分析试验室，1988；7(11)：3
292 安树清. 分析化学，1990；18(3)：223
293 孙方. 冶金分析，1993；13(2)：57
294 郑玲娟. 冶金分析，1989；9(5)：32
295 李秀玲，卢燕等. 理化检验（化），1995；31(4)：241
296 雷淑贞，吴志强等. 理化检验（化），1990；26(1)：53
297 张成孝，郭雷. 分析化学，1990；18(6)：560
298 Goode G C，Herrigton J et al. Analyst，1966；91(1088)：719
299 杜凌云，王术皓等. 理化检验（化），1994；2：78
300 邓惠姑，赵祥火等. 分析试验室，1985；4(4)：1
301 杨菊亭. 冶金分析，1997；17(2)：44
302 黄世德，赵力等. 分析试验室，1996；15(3)：84
303 Kamihiko Itsuki，Eiichi Homma. 分析化学（日），1968；17(8)：1022
304 刘复汉，岳尚廉. 分析化学，1984；12(10)：956
305 沈阳冶炼厂二车间. 分析化学，1974；2(2)：42
306 袁文霞，李春兰等. 冶金分析，1986；6(3)：64
307 戴兆琛，朱重庆. 冶金分析，1986；6(2)：41
308 张福多，李德新. 冶金分析，1991；11(6)：47
309 苏家振，彭维昌等. 分析试验室，1989；8(3)：75
310 王宅中，程光祥等. 分析试验室，1989；8(2)：1
311 严规有，陈强等. 冶金分析，1994；3：42
312 冯俊华，余远碧. 理化检验（化），1993；29(5)：309
313 陆光汉，李晓明等. 分析化学，1990；18(5)：472
314 林树昌，尹静梅等. 电分析化学，1988；2(1)：74
315 李平，梁森等. 理化检验（化），1989；25(2)：89
316 王力生，蒋治良等. 理化检验（化），1995；31(1)：27
317 张正奇，张洪等. 化学试剂，1995；17(2)：112
318 徐泽民，高枫. 理化检验（化），1996；32(3)：176
319 吴莹，沈亚如等. 理化检验（化），1996；32(3)：162
320 徐泽民. 理化检验（化），1989；25(5)：283
321 刘训健，谢冬存等. 分析试验室，1994；13 (5)：30
322 牟文萱，黎源清等. 中华预防医学杂志，1997；31(2)：114
323 陆光汉，何治柯. 分析试验室，1988；7(10)：30
324 罗登柏，赵藻藩. 武汉大学学报(自)，1982；4：95
325 焦奎，高小霞. 中国科学 B 辑，1986；1：28

326 邓毓芳,邱华等.分析试验室,1994;13(3):55
327 武汉大学学报（自），1989；1：94
328 路纯明．理化检验（化），1989；25(1)：39
329 高志强，司学芝．分析化学，1990；18(11)：1032
330 黎源清，牟文萱等．理化检验（化），1993；29(6)：329
331 焦奎，高小霞．北京大学学报（自），1982；6：77
332 何成杰，孙国斌等．分析化学，1985；13(8)：626
333 蒋治良，邓日华等．环境科学，1993；6：66
334 Whinnack Giorgio soli G C. J Electro Anal Chem，1966；12(1)：60
335 Jiang Z L et al. Anal Chim Acta，1993；278：53
336 吴志强，陈艳玲等．化学学报，1984；42(5)：441
337 路纯明，张小林．分析试验室，1994；13(6)：49
338 王春明，辛文宽等．分析测试学报，1993；12(4)：38
339 胡胜水，李培标等．分析化学，1985；13(8)：565
340 陈勇，韩风梅等．分析化学，1995；23(6)：659
341 陈子林，胡胜水等．分析测试学报，1993；6：45
342 胡昭华，孙慧侠．分析化学，1985；13(8)：565
343 叶宪曾，江子伟等．北京大学学报（自），1983；6：76
344 曾泳淮，唐红霖．分析试验室，1994；13(1)：17
345 张正奇，陈声宗．药学学报，1993；28(4)：312
346 Wang H F，Zhou G R. Anal Lett，1996；29(1)：89
347 李宁怀，张洪等．药物分析杂志，1994；14(3)：43
348 金文睿，任艺兵．药物分析杂志，1987；7(2)：72
349 胡荫华，铁铎．分析化学，1987；15(6)：505
350 罗登柏，唐盛果．药物分析杂志，1994；14(1)：43
351 陈勇，韩风梅等．分析科学学报，1995；11(1)：55
352 狄俊伟，金民．分析试验室，1995；14(4)：33
353 丁建文，张德胜等．理化检验（化），1994；30(5)：300
354 张振奇，陈展光等．药学学报，1994；29(6)：475
355 Hu J B，Li Q L. Analyst，1995；120(4)：1073
356 王宅中，赵碧云等．分析化学，1984；12(10)：896148
357 张振奇等．分析试验室，1994；13(5)：1
358 肖经贵，申天才等．理化检验（化），1995；31(3)：165
359 Florence T M. Amal Chem，1962；34(4)：496
360 李南强等．高等学校化学学报，1983；4(4)：439
361 刘澄凡，于建生等．分析测试学报，1996；15(5)：60
362 王河川等．分析化学，1993；21(6)：743
363 崔鹤，焦奎等．青岛化工学院学报，1995；17(3)：210
364 魏显有，王秀敏等．理化检验（化），1997；33(4)：158
365 安镜如，孙敬顺等．分析科学学报，1994；10(2)：45
366 但德忠，汪彤芸等．化学通报，1996；10：35
367 高小霞，焦奎．分析化学，1983；11(2)：107
368 成都化学试剂厂仪器分析组．分析化学，1976；4(5)：390
369 李瑞临，许川．理化检验（化），1991；27(4)：219
370 吴敦虎，乔仙蓉．理化检验（化），1997；33(4)：168
371 丁建文等．理化检验（化），1992；28(5)：288
372 唐彩艳，莫尉明等．分析化学，1996；24(8)：922

373 朱化雨，彭安顺等. 理化检验（化），1993；29(6)：348
374 王长发等. 分析化学，1993；21(6)：644
375 王家伦，叶根文等. 理化检验(化)，1994；30(6)：365
376 肖先举，王志翔. 理化检验（化），1996；32(6)：360
377 晏蓉，蔡乾涛等. 理化检验（化），1995；31(1)：17
378 李益恒，徐金鹏等. 分析化学，1989；17(9)：829
379 Kamenev A I et al. Vestnik Mosk Univ Khim，1970；11：342
380 过玮，宋俊峰. 分析试验室，1994；13(3)：67
381 李平，黄英等. 理化检验（化），1993；5：270
382 朱腾，戎斌等. 冶金分析，1993；4：1
383 宋俊峰等. 分析试验室，1993；12(4)：35

第十章　卷积伏安法、计时分析法和循环伏安法

极谱分析法通常记录的是电流对电位的关系曲线，这就要求溶液的内阻要尽可能低，当采用固体电极为工作电极时，极谱电流又随时间而变化，为了克服这些缺点，进一步提高分析方法灵敏度和分辨率，1972 年 Oldham 提出了半积分电分析法（Semiintegral Electroanalysis），它是记录电流的半积分值 m 对电极电位 E 的关系曲线为基础的电分析法，曲线通常呈 S 型。1975 年 Goto 等在此基础上又提出了半微分电分析法（Semidifferential Electroanalysis），它是记录电流的半微分值 e 对电极电位 E 的关系曲线，e-E 曲线呈峰形（见图 10-1）。他们对其理论和实验做了探讨，并进一步发展了多阶半微分电分析法，常用的是 1.5 次微分电分析法和 2.5 次微分电分析法。前者记录的为电流的 1.5 次微分值 e' 对电极电位 E 的关系曲线，得到的是一条完全对称的极大峰和极小峰组成的曲线（见图 10-2）；后者记录的为电流的 2.5 次微分值 e'' 对电极电位 E 的关系曲线，则得到由一个极小峰和两个极大峰组成的曲线（见图 10-3）。这就进一步改善了方法的灵敏度及分辨率。Bond 把这些方法统称为卷积伏安法。也有人称为新极谱法。

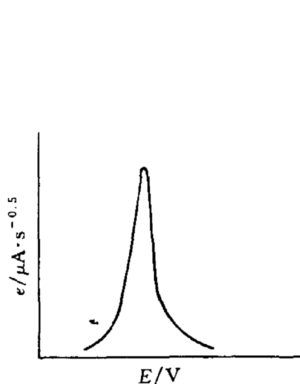


图 10-1　e-E 曲线

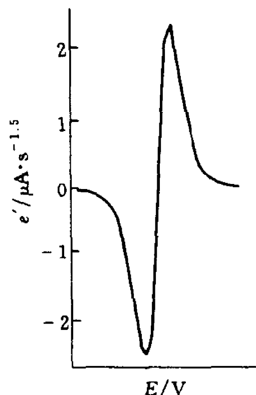


图 10-2　e'-E 曲线

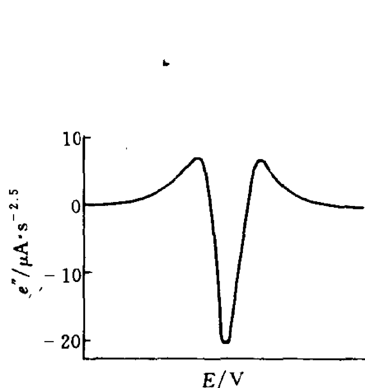


图 10-3　e''-E 曲线

第一节　半积分电分析法

一、半积分电分析的某些特征参数

二、不可逆电极过程中 αn 值的几种不同求法

（1）由半积分 m-E 曲线的特征电位（$E_{1/4}$，$E_{1/2}$，$E_{3/4}$）分别对扫速的对数作图得一直线，从直线斜率根据下式求得 αn 值

表 10-1 半积分电分析 m-E 理论曲线的一些特征参数①[1]

特征参数	可逆电极反应	不可逆电极反应
$E_{1/2}$	$E_s+\frac{RT}{nF}\ln\sqrt{\frac{D_R}{D_0}}$	$E_s+\frac{RT}{\alpha nF}\ln\left[1.23k_s\sqrt{\frac{RT}{\alpha nFv}}\right]$
$E_{1/4}-E_{1/2}$	$1.099\frac{RT}{nF}$	$0.977\frac{RT}{\alpha nF}$
$E_{1/2}-E_{3/4}$	$1.099\frac{RT}{nF}$	$0.890\frac{RT}{\alpha nF}$
在 $E_{1/2}$处的斜率	$-\frac{nF}{4RT}$	$-0.295\frac{\alpha nF}{RT}$
最大斜率（反转点）	$-\frac{nF}{4RT}$	$-0.297\frac{\alpha nF}{RT}$
最大斜率处的波高	0.500	0.545
最大斜率处的电极电位	$E_{1/2}$	$E_{1/2}-0.151\frac{RT}{\alpha nF}$
"对数图"斜率	$\frac{nF}{2.303RT}$	$\frac{1.178\alpha nF}{2.303RT}$在 $E_{1/2}$处

① 表中符号：E_s——标准电极电位；α——电荷转移系数；k_s——电极反应速度常数；v——扫描速度；$E_{1/4}$——峰高1/4处的电位；$E_{3/4}$——峰高 3/4 处的电位。

$$\frac{\Delta E_{\mu}^{❶}}{\Delta \lg v}=-\frac{1.151RT}{\alpha nF}$$

（2）根据各特征电位与扫速对数关系曲线间的距离得 αn 值。从表 10-1 中的关系式可知，在 298K 时

$$\alpha n=\frac{25.1\text{mV}}{E_{1/4}-E_{1/2}}=\frac{48.0\text{mV}}{E_{1/4}-E_{3/4}}=\frac{22.9\text{mV}}{E_{1/2}-E_{3/4}}$$

（3）根据 m-E 曲线上最大斜率（即 $E_{1/2}$处的斜率）

$$\frac{1}{m_c}\cdot\frac{\mathrm{d}m}{\mathrm{d}E}=\text{斜率}=-\frac{\alpha n}{86.8\text{mV}}$$

求得相应的 αn 值。

表 10-2 列出了 IO_3^- 和 Ni^{2+}两种离子按上述三种方法求得的 αn 值。

表 10-2 IO_3^- 和 Ni^{2+}两种离子电极反应的 αn 值[2]

测定方法	αn 值		测定方法	αn 值	
	IO_3^-	Ni^{2+}		IO_3^-	Ni^{2+}
$E_{1/4}$-$\lg v$ 直线斜率	0.55	0.47	在 v=20.5mV·s^{-1}时的斜率	0.52	0.57
$E_{1/2}$-$\lg v$ 直线斜率	0.56	0.46	v=50.3mV·s^{-1}时的斜率	0.51	0.61
$E_{3/4}$-$\lg v$ 直线斜率	0.53	0.45	v=102mV·s^{-1}时的斜率	0.48	0.59
($E_{1/4}-E_{1/2}$)差值	0.47～0.50	0.53～0.54	v=205mV·s^{-1}时的斜率	0.48	0.53
($E_{1/4}-E_{3/4}$)差值	0.53～0.55	0.55～0.57	v=509mV·s^{-1}时的斜率	(0.43)	(0.49)
($E_{1/2}-E_{3/4}$)差值	0.58～0.69	0.58～0.61	平均值	0.53±0.04	0.54±0.04

❶ E_{μ}为各特征电位（如 $E_{1/2}$，$E_{1/4}$，$E_{3/4}$等）。

第二节 半微分电分析法

表 10-3 描绘半微分电分析 e-E 曲线峰特征的表达式①

电极类型	特征参数	可逆电极反应		不可逆电极反应
平面电极	峰高 e_p	$\frac{n^2F^2AvD_0^{1/2}c_0}{4RT}$		$\frac{\alpha n^2F^2AvD_0^{1/2}c_0}{3.367RT}$
	峰电位 E_p	$E_{1/2}$		$E_{1/2}+\frac{RT}{2\alpha nF}\ln\left[\frac{0.613RT}{\alpha nFvt}\right]$
	峰宽 W_p	$3.53\frac{RT}{nF}$		$2.94\frac{RT}{\alpha nF}$
球形电极		$g=1$	$g=-1$	
	峰高 e_p	$\frac{n^2F^2Av\sqrt{D_0}c_0}{4RT}(1+1.52\phi_{sp})$	$\frac{n^2F^2Av\sqrt{D_0}c_0}{4RT}(1+1.21\phi_{sp})$	$\frac{\alpha n^2F^2Av\sqrt{D_0}c_0}{3.367RT}\left(1+1.26\frac{\phi_{sp}}{\sqrt{\alpha}}\right)$
	峰电位 E_p	$E_{1/2}-0.95\left(\frac{RT}{nF}\right)\phi_{sp}$	$E_{1/2}-3.04\left(\frac{RT}{nF}\right)\phi_{sp}$	$E_*+\frac{RT}{\alpha nF}\left(0.055-1.69\frac{\phi_{sp}}{\sqrt{\alpha}}\right)$
	峰宽 W_p	$\frac{RT}{nF}(3.53+2.1\phi_{sp})$	$\frac{RT}{nF}(3.53+3.2\phi_{sp})$	

① 表中：v为扫速；g为几何参数，其数值决定于还原态电活性物质 Red 所溶解的介质，如果 Red 溶解于支持电解质溶液中，那么 Red 扩散离开电极表面，这时 $g=1$，如果 Red 溶解于汞电极中形成汞齐，则 $g=-1$；ϕ_{sp}为无量纲参数，定义为 $\phi_{sp}=\frac{1}{r}\left(\frac{RTD_0}{nFv}\right)^{1/2}$，$E_*=E_s+\frac{RT}{2\alpha nF}\ln\left(\frac{k_s^2RT}{\alpha nFvD_0}\right)$；$r$为球面电极半径。

第三节 半微积分极谱法的应用

一、水中痕量元素的测定

表 10-4 水中痕量元素的测定

分析试样	被测定物质	支持电解质	工作电极	灵敏度	备注	文献
纯水	Cu^{2+}、Pb^{2+}	HCl-$Hg(NO_3)_2$，pH2.5	玻碳	5ng·ml^{-1}	在−1.0V富集30s，阳极扫描至0V	3
海水	Cu^{2+}、Cd^{2+}、Pb^{2+}	不另加支持电解质 $Hg(NO_3)_2$ 存在，pH=2～3	玻碳	测得量/ng·ml^{-1} Cu^{2+}：1.7～3.4 Cd^{2+}：0.028～0.082 Pb^{2+}：4.0～13.0	Cu^{2+}、Pb^{2+}测定先在−0.9V富集1.5min，而Cd^{2+}富集8min。测Zn^{2+}先在−1.4V富集1.5min	4
	Zn^{2+}	pH=5～6		Zn^{2+}：(18～44)ng·ml^{-1}		
塘水、江水、自来水、人尿	Pb^{2+}	乳酸(0.8%)-碘化钾(0.04mol·L^{-1})-四丁基碘化铵(0.016%)，pH2.6	悬汞	线性范围： (0.4～100)ng·ml^{-1} 检测限： 0.04ng·ml^{-1}	在−0.4V吸附富集(1～3)min后，记录e'-E曲线	5
天然水	Fe Mn	酒石酸钾钠(0.001mol·L^{-1})-0.01mol·L^{-1}NH_4Cl-NH_3·H_2O，pH=5.5～7.0	滴汞	Fe：(0.06～1.0)μg·ml^{-1} Mn：(4.0～100)ng·ml^{-1}	记录e''-E曲线 起始电位−1.0V阴极化扫描	6
污水	Cd^{2+}	NH_4Cl-NH_3·H_2O-试铁灵	滴汞	$(2\times10^{-8}\sim8\times10^{-7})$mol·L^{-1} 检测限： 1×10^{-8}mol·L^{-1}	起电位−0.4V峰电位−0.84V e''-E曲线	7

续表

分析试样	被测定物质	支持电解质	工作电极	灵敏度	备 注	文献
天然水	Cr(Ⅵ)	2×10^{-3}mol·L^{-1}乙二胺-1mol·L^{-1} $NaNO_2$	金汞膜	$(2\times10^{-11}\sim8\times10^{-9})$g·$ml^{-1}$	起始电位－1.65V，停留30s，后记录e'-E曲线	8
	Se(Ⅳ)	HCl-Cu(Ⅱ)	悬汞	(0.04～20)ng·ml^{-1}	在－0.25V富集1min，阴极扫描至－0.80V	9
饮用水、雨水	Mo(Ⅵ)	0.1mol·L^{-1} H_2SO_4-0.060mol·L^{-1}苯羟乙酸-12.5%氯酸钠	悬汞	9.4×10^{-11}mol·L^{-1}	闭路静止90s，0～－1.0V阴极扫描，记录三阶导数伏安曲线	10
	Ti(Ⅳ)	0.02mol·L^{-1}苦杏仁酸-4%$KClO_3$，pH3	滴汞	(0.1～100)ng·ml^{-1}	起始电位－0.6V记录e''-E曲线、负峰电位为－0.87V	11
水样	Tl(Ⅰ)	0.04mol·L^{-1} NaOH-0.06mol·L^{-1}柠檬酸三钠	银基棒状汞	4×10^{-11}g·ml^{-1}	e-E曲线，峰电位为－0.53V（vs. SCE）	12
湖水、江水、雨水、井水	NO_2^-	BR缓冲液，pH＝1.2～2.0	滴汞	(5～1300)ng·ml^{-1}	e''-E曲线，电位扫描从0V至－0.50V	13
	NO_3^-	8.0×10^{-5}mol·L^{-1}乙酸铀酰-0.035g·ml^{-1}尿素，pH＝1.0～1.5	滴汞	(0.5～30)μmol·L^{-1}	e''-E曲线，电位从－0.8V扫至－1.2V	14
天然水	PO_4^{3-}	0.5mol·L^{-1} H_2SO_4-5mmol·L^{-1}钼酸铵	玻碳电极	1ng·ml^{-1}线性范围：(0.3～10)μmol·L^{-1}	在底液中吸附富集6min后，将电极洗净，移入0.05mol·L^{-1} H_2SO_4溶液中由(0.6～0.1)V(vs. Ag/AgCl)扫描记录e-E曲线，以第二峰高定量	15
	Se	$HClO_4$-Na_2SO_3-NH_3-NH_4Cl-NH_2OH·HCl-KIO_3，pH10	滴汞	10ng·L^{-1} 线性范围： (0.01～1)μg·L^{-1}		16
水样	Co，Ni	0.01mol·L^{-1} NH_3·H_2O-NH_4Cl(pH8.9)-2.0×10^{-6}mol·L^{-1}酸性铬蓝K	悬汞电极	Co： $(3.0\times10^{-8}\sim5.0\times10^{-7})$mol·$L^{-1}$ Ni： $(2.0\times10^{-8}\sim4.2\times10^{-7})$mol·$L^{-1}$	0V富集80s后，阴极扫描，记录Co、Ni的e''-E曲线	17
湖水，日用陶瓷浸出液	Pb	0.03mol·L^{-1} HAc-NaAc(pH3.27)-1.0×10^{-6}桑色素	悬汞电极	$(2.0\times10^{-9}\sim1.0\times10^{-7})$mol·$L^{-1}$ 1×10^{-9}mol·L^{-1}	－0.42V富集后阴极扫描，记录e'-E曲线	18

二、金属、盐类及矿石中痕量元素的测定

表10-5 金属、盐类及矿石中痕量元素的测定

分析试样	被测定物质	支持电解质	工作电极	灵敏度	备 注	文献
金属锡，四氯化锡	Pb、Cd	乳酸-乳酸钠，pH5	汞膜	线性范围： Pb$(2.0\times10^{-8}\sim1.2\times10^{-7})$g·$ml^{-1}$ Cd$(2.0\times10^{-9}\sim1.2\times10^{-7})$g·$ml^{-1}$	半微分阳极溶出负峰电位Pb、Cd分别为－0.57V和－0.75V	19
金属锌	Cu、Pb、Cd	1mol·L^{-1} KCl-10%乳酸，pH3	玻碳		－1.0V(vs. Ag/AgCl)预电解1min，扫至0V，记录e-E曲线	20

续表

分析试样	被测定物质	支持电解质	工作电极	灵敏度	备　注	文献
生铁	Pb	盐酸-乳酸-抗坏血酸，pH2.5	滴汞	线性范围：$(1.00\times10^{-7}\sim1.00\times10^{-5})$ g·ml^{-1}	−0.7V 起阳极扫描，记录 e'-E 曲线	21
冶金标样	Sn(Ⅳ)	向红菲罗啉-0.07mol·L^{-1}氯乙酸-氯乙酸钠，pH2.8	悬汞	2.5×10^{-9}mol·L^{-1}	在−0.40V 富集 40s，阴极扫描记录 e'-E 曲线	22
矿石	Bi	0.1mol·L^{-1} HCl-10%KCl-0.1%水杨醛肟	滴汞	(0.1～8) μg·ml^{-1}	−0.25V 阳极扫描至+0.07V，记录 e'-E 曲线	23
矿石	Ge(Ⅳ)	0.12%联苯三酚-4.0mmol·L^{-1}HCl	悬汞	(0.3～186) ng·ml^{-1} 检测限：0.09ng·ml^{-1}	E_p'=−0.65V 记录 e'-E 曲线	24
	Pb(Ⅱ)	0.2mol·L^{-1}氯化吡啶	银基汞膜	(8～200) ng·ml^{-1}	−0.70V 电解富集(1～5)min，阳极扫描，记录 e-E 曲线	25
矿物，岩石	Tl(Ⅰ)	0.1mol·L^{-1}丙二酸-0.1mol·L^{-1} KNO_3-1%抗坏血酸-5mmol·L^{-1}EDTA，pH=8～8.5	悬汞	7ng·ml^{-1} 线性范围：(9～250) ng·ml^{-1}	峰电位−0.34V，(vs. Ag/AgCl) 记录 e''-E 曲线	26

三、食品、生物材料中痕量元素的测定

表 10-6　食品和生物材料中痕量元素的测定

分析试样	被测定物质	支持电解质	工作电极	灵敏度	备　注	文献
啤酒	半胱氨酸	B-R 缓冲液，pH3.0	汞膜	0.5n mol·L^{-1} 线性范围：3.0nmol·L^{-1}～1.0μmol·L^{-1}	e-E 曲线峰电位 −0.44V (vs. Ag/AgCl)	27
酒	Pb^{2+}	0.1mol·L^{-1}柠檬酸铵，pH=3.0～4.0	汞膜		在−1.3V(vs. Ag/AgCl)，富集 1min，阳极扫描，记录 e-E 曲线	28
茶叶	Cu^{2+}	0.1mol·L^{-1}草酸-氢氧化钠，pH3 [含 10^{-4} mol·L^{-1} $Hg(NO_3)_2$]	玻碳	(1～500) ng·ml^{-1}	−0.60V 富集 3min，阳极扫描，记录 e-E 曲线	29
粮食、饲料制品	Mn	0.5mmol·L^{-1}酒石酸钾钠-0.5mmol·L^{-1}碘化钾，pH=5.2～7.0	滴汞	2.5ng·ml^{-1}	电位由−1.4V (vs. Ag/AgCl) 阴扫至−1.9V，记录 e'-E 曲线	30
罐头食品	Se	0.15mol·L^{-1} $HClO_4$-0.05mol·L^{-1} HNO_3	金盘	0.25ng·ml^{-1}	于−0.25V 富集 (1～10)min，阳极扫描记录 e-E 曲线	31
芦笋罐头	Sn	0.2mol·L^{-1}HCl-甲醇	棒状汞膜		于−1.0V 富集 5min，阳极扫描至 0V	32
罐头	Sn	草酸-盐酸-溴化十六烷基三甲胺	滴汞	$(2.0\times10^{-8}\sim6.0\times10^{-7})$ g·ml^{-1}	e''-E 曲线起始电位 −0.2V	33

续表

分析试样	被测定物质	支持电解质	工作电极	灵敏度	备　注	文献
血清	Zn	0.1mol・L^{-1} NH_4Ac，pH＝5～8［含 10^{-4} mol・L^{-1} Hg（NO_3）$_2$］	汞膜电极		－1.4V 富集1min，阳极扫描，记录 e-E 曲线	34
	Cu	0.1mol・L^{-1} $H_2C_2O_4$-0.1mol・L^{-1} NaOH-10^{-4}mol・L^{-1} Hg（NO_3）$_2$	玻碳电极	线性范围：（5～500）ng・ml^{-1}	－0.65V 富集2min，阳极扫描记录 e-E 曲线	
	Hg	0.1mol・L^{-1} $HClO_4$-2.5mmol・L^{-1}HCl	金盘电极	（2～90）ng・ml^{-1}	0V 富集，记录 e'-E 曲线	
指血，头发，指甲	Pb	0.1mol・L^{-1}HAc-0.1mol・L^{-1}NaAc	玻碳汞膜	（0～100）ng・ml^{-1}	－1.0V 富集 3min 阳极扫描，记录 e-E 曲线	35
头发，水样	Cu、Pb、Cd、Zn	乙二胺-三乙醇胺-Hg^{2+}	玻碳电极	线性范围：（5～75）ng・ml^{-1}	在－1.24V（vs. Ag/AgCl）富集后，阳极扫描测 Cu、Pb、Cd 的 e-E 曲线；然后试液中加入 0.6μg Ga^{3+}，在－1.70V 富集后测 Zn	36
人发	Bi	乙酸-乙酸钠-槲皮素	悬汞电极	（3.0×10^{-9}～1.0×10^{-7}）mol・L^{-1} 1×10^{-9}mol・L^{-1}	在 0.05V 富集后阴极扫描，记录 e'-E 曲线	37
人脑	Cu、Pb、Cd、Zn	0.03mol・L^{-1} $HClO_4$	悬汞电极	（5～100）ng・ml^{-1}	于－0.95V 富集后记录 Cu、Pb、Cd 的 e''-E 曲线；于－1.20V 富集后记录 Zn 的 e''-E 曲线	38

四、有机物的半微分及多阶半微分测定

表 10-7　有机物的半微分及多阶半微分测定

分析试样	被测定物质	支持电解质	工作电极	灵敏度	备　注	文献
阿卡明片剂	维生素 B_{13}	0.15mol・L^{-1} NaH_2BO_3，pH10.5	悬汞	2.0nmol・L^{-1} 线性范围：（0.1～10）μmol・L^{-1}	＋0.05V 富集后阴极扫描，记录 e-E 曲线	39
血浆、V_{K_3} 注射液	维生素 K_3	0.1mol・L^{-1} $NaClO_4$-0.01mol・L^{-1} $KClO_4$	静汞电极	1.4ng・ml^{-1} 线性范围：3.5ng・ml^{-1}～17.5μg・ml^{-1}	从－0.4V（vs. Ag/AgCl）起阴极扫描，记录 e''-E 曲线	40
酵母核糖核酸	腺嘌呤	0.05mol・L^{-1} NaH_2BO_3，pH10.5	悬汞	2.0nmol・L^{-1} 线性范围：（0.1～1.0）μmol・L^{-1}	＋0.08V 富集后阴极扫描，记录 e-E 曲线	41
酵母核糖核酸	尿嘧啶	0.14mol・L^{-1} KH_2PO_4，pH9.6	悬汞	（0.2～1）μmol・L^{-1}和（1～8）μmol・L^{-1}呈线性	样品经水解，层析分离后测定，记录 e-E 曲线	42
	V_{B_4}（磷酸腺嘌呤）	5×10^{-3}mol・L^{-1} 抗坏血酸	静汞滴电极	1×10^{-9}mol・L^{-1}		43
	V_{B_1}（硫胺素）	0.02mol・L^{-1} 硼砂-0.15mol・L^{-1} 磷酸二氢钾（pH6.3）	静汞滴电极	线性关系：（0.02～5）μg・ml^{-1}	电位自（－1.0～－1.6）V（vs. Ag/AgCl）扫描，记录 e''-E 曲线	44
血清	胆固醇	0.05mol・L^{-1} K_2HPO_4-KOH，pH9.3	悬汞电极	2.3×10^{-8}mol・L^{-1}	胆固醇在此介质中出现两个峰，以第一峰定量，E_p＝－1.0V	45

第四节 计时分析法

在电分析化学中，记录电流、电量或电极电位与时间的关系曲线的方法分别称为计时电流法、计时库仑法和计时电位法，统称计时分析法。

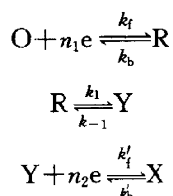
在本节公式中各符号的意义如下：

i	电流；	EC	电极反应，化学反应；
i_f	阴极电流；	ECE	电极反应，化学反应，电极反应；
i_b	阳极电流；	Q	电解时通过的总电量；
D	扩散系数；	Q_{dl}	双电层充电电量；
D_{ox}	氧化态扩散系数；	Γ	反应物吸附量；
c_{ox}^0	氧化态本体浓度；	E	电位；
n	电子转移数；	E_i	起始电位；
t	电解时间；	τ	过渡时间；
k	化学反应速率常数；	A	电极面积；
k_1	正向化学反应速率常数；	F	法拉弟常数；
k_{-1}	逆向化学反应速率常数；	$\frac{i\tau^{1/2}}{c_{ox}^0}$	过渡时间常数。
k_f	电极反应正向速率常数；		
k_b	电极反应逆向速率常数；		

一、计时电流法

该法主要用于研究偶合化学反应的电极过程。

（一）ECE 过程求化学反应速率常数



$$O+n_1e \underset{k_b}{\overset{k_f}{\rightleftharpoons}} R$$

$$R \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} Y$$

$$Y+n_2e \underset{k_b'}{\overset{k_f'}{\rightleftharpoons}} X$$

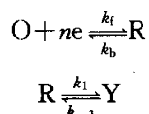
其电流响应方程为[46]

$$i/FAD^{1/2}c_{ox}^0=[(n_1+n_2)-n_2e^{-kt}]/(\pi t)^{1/2} \tag{10-1}$$

式中，c_{ox}^0为氧化态的本体浓度，k为化学反应速率常数。

若kt值很大，上式方括号中第二项可以忽略，则左边的电流函数相当于O直接得到n_1+n_2个电子还原为X。以电流函数对$t^{-1/2}$作图，应得到一直线，直线斜率为$(n_1+n_2)/\sqrt{\pi}$。反之若kt很小，则$n_2e^{-kt}\rightarrow n_2$，这相应于O只还原到R，同样作图，直线斜率为$n_1/\sqrt{\pi}$。这是两种极限情况，对于一实际的电化学体系，其实验测得的曲线由一个极限值向另一个极限值过渡的曲线，见图10-4。过渡的时间与化学反应速率常数k值的大小有关，将实验数据代入式（10-4），可得到化学反应速率常数。

（二）EC 类型电极过程



$$O+ne \underset{k_b}{\overset{k_f}{\rightleftharpoons}} R$$

$$R \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} Y$$

利用双电位阶跃技术，当电位由E_1突变至E_2时，O还原至R产生阴极电流i_f，经t时间

后，电位由 E_2 又变为 E_1，此时 R 重新氧化为 O，产生阳极电流 i_b。当有随后化学反应存在时，则 $i_b/i_f>1$。显然 k 越大，电流比值越小。

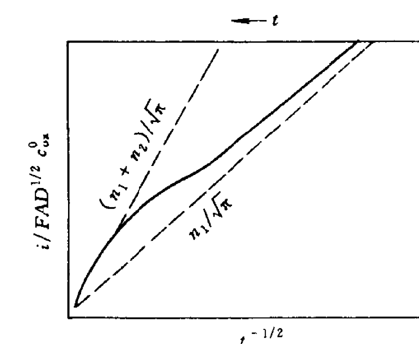


图 10-4　ECE 过程的 $i/FAD^{1/2}c_{ox}^0$-$t^{-1/2}$图

二、计时库仑法

计时库仑法是研究电活性物吸附的极好方法[47]。当电极上加上一个突然的电位阶跃时，计时库仑的响应可由 Cottrell 方程对时间增量的积分获得

$$Q=2nFAc_{ox}^0D^{1/2}t^{1/2}/\pi^{1/2}+Q_{dl} \tag{10-2}$$

式中，Q_{dl}为电极双电层充电所需电量，作 Q-$t^{1/2}$图应得一直线，在 Q 轴上的截距即为 Q_{dl}。

如果反应物在电极表面有吸附则

$$Q=2nFAc_{ox}^0D^{1/2}t^{1/2}/\pi^{1/2}+Q_{dl}+nF\Gamma \tag{10-3}$$

式中 Γ 为反应物的吸附量（$mol \cdot cm^{-2}$）。

（一）单电位阶跃计时库仑法判断反应物有否存在吸附

用 Q-$t^{1/2}$图之截距判断。

（1）反应物无吸附　有反应物存在时与无反应物存在时所得 Q-$t^{1/2}$图上的截距相等。

（2）反应物有吸附　有反应物时所得 Q-$t^{1/2}$直线的截距大于无反应物时的截距。

（二）双电位阶跃计时库仑法

双电位阶跃时，向前阶跃以 Q-$t^{1/2}$作图，向后阶跃以 Q-f（t）作图，二者均得直线。用双电位阶跃计时库仑法判断吸附的方法如表 10-8 所示。

表 10-8　双电位阶跃计时库仑法判断吸附

类型＼方法	截距法	斜率法
反应物无吸附	向前阶跃与向后阶跃两直线的截距相等	向前阶跃与向后阶跃两直线的斜率相等
反应物有吸附	向前阶跃的截距＞向后阶跃的截距 差值为 $nF\Gamma$	向后阶跃直线的斜率＞向前阶跃直线的斜率

三、计时电位法

以恒定的电流通过电解池，测量工作电极电位与时间的关系曲线的方法称计时电位法。对一电化学体系，在施加单阶跃恒电流 i（阴极电流）后其典型的电位-时间响应曲线如图 10-5 所示。因加上电流 i，电位由起始的 E_i 很快移向受 O_x 和 Red 浓度比所控制的电位范围，随着电解时间的增加，电极表面 O_x 浓度逐渐降低，经时间 τ 降低至零。为维持恒电流 i，电位迅速移向更负的值，直到溶液中另一组分开始还原为止，时间 τ 称为过渡时间。不论电极反应是否可逆，i 与 τ 和 O_x 的浓度 c_{ox}^0之间的关系由 Sand 方程给出

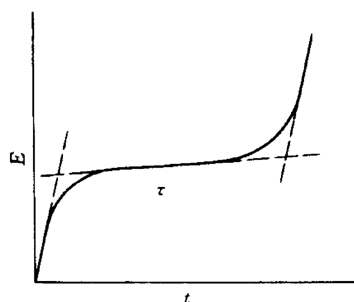


图 10-5　电位-时间曲线

$$i\tau^{1/2}=nFA\ (\pi D_{ox})^{1/2}c_{ox}^0/2 \tag{10-4}$$

这是计时分析的基础。

(10-4) 式可改写为

$$\frac{i\tau^{1/2}}{c_{ox}^{0}}=\frac{nFAD_{ox}^{1/2}\pi^{1/2}}{2}=85.5nD_{ox}^{1/2}A \qquad (10\text{-}5)$$

(10-5) 式左边项称为过渡时间常数，若过渡时间常数随 i 或 c_{ox}^{0}的变化不为常数时，则表明电极过程耦合均相化学反应。

四、计时分析法的分析应用

表 10-9　计时分析法分析应用

被测定物质	介　质	工作电极	灵敏度	备　注	文献
Co,Ni	NH_3-NH_4Cl 缓冲液,(pH9.2)-二甲基乙二肟	玻碳涂汞电极	Ni:110×10^{-9}g·ml^{-1} Co:20×10^{-9}g·ml^{-1}	在−0.5V 吸附富集后,以−12μA还原电流进行计时电位法测定	48
Cr(Ⅲ)	HAc-NaAc-2-(5′-溴-2′-吡啶偶氮)-5-二乙氨-1-基酚-乙醇	悬汞电极	6×10^{-10}mol·L^{-1}	0V 预富集 30s,记录微分计时电位曲线,恒电流值为 0.2μA Cr-I 络合物可用 $CHCl_3$ 萃取与干扰元素分离	49
Cu、Pb	(0.01～0.03)mol·L^{-1}HCl	碳纤维电极	Pb:(在 10×10^{-6} mol·L^{-1}Cu 存在下) $(0.5\sim100\times10^{-6})$mol·$L^{-1}$ Cu:(在 10×10^{-6}mol·L^{-1}Pb 存在下) $(1\sim100)\times10^{-6}$ mol·L^{-1}	在 0.4V 预先富集后,以 3μA 恒电流通过电解池,进行计时电位分析	50
Ga	8mmol·L^{-1}HAc-12mmol·L^{-1}NaAc (pH4.8)-3.04μmol·L^{-1}双色素	悬汞电极	6×10^{-10}mol·L^{-1}	在−0.2V 预富集后,以 0.5μA 恒电流,记录二阶导数-t 曲线 该法可用于食品中微量 Ga 的测定	51
Mo	0.12mol·L^{-1} HAc-0.01mol·L^{-1} NaAc-3.2×10^{-6}mol·L^{-1}茜素红	悬汞电极	1.0×10^{-10}g·ml^{-1}	在+0.2V 预富集 3min,以 1μA 恒电流,记录$\frac{dt}{dE}$-E 曲线 该法可测定粮食中的微量 Mo	52
腺嘌呤Ⅰ、腺甙Ⅱ、磷酸腺甙Ⅲ	0.1mol·L^{-1}Tris 缓冲液(pH8)-0.1mmol·L^{-1}Cu(Ⅱ)	悬汞电极	Ⅰ:2.9×10^{-9} mol·L^{-1} Ⅱ:4.5×10^{-8} mol·L^{-1} Ⅲ 4.6×10^{-8} mol·L^{-1}	于−0.2V 预富集 60s,在 0.1μA 恒电流下,记录$\frac{dt}{dE}$-E 曲线	53
腺嘌呤	BR 缓冲液,pH3.3	Nafion 修饰玻碳电极	$(0.25\sim8)\times10^{-6}$mol·L^{-1}	在−0.2V 富集后,以计时电位法测定	54
苯胺	27mmol·L^{-1} $KBrO_3$-1mol·L^{-1} H_2SO_4		10×10^{-6}mol·L^{-1}	在 0.6V 恒电位下,用计时电流法测定 本法可用于废水中苯胺的测定	55
蛋白质	1mol·L^{-1}NaAc-0.01mol·L^{-1}Ni(Ⅱ)	滴汞电极	(27～191)μg·ml^{-1}	利用酪朊在 Ni(Ⅱ)极谱还原时的电催化作用,用记时电流法测定 电位控制在−0.75V	56

第五节 循环伏安法

循环伏安法是对指示电极施加三角波电位如图 10-6 所示，起始电位 E_i 开始沿某一方向变化，到达终止电位 E_m 后，又反方向回到起始电位，得到的 i-E 曲线包括两个支。如果前半部扫描是去极剂在电极上被还原的阴极过程，在后半部扫描过程中是还原产物又重新被氧化的阳极过程，因此一次三角波扫描，完成一个还原和氧化过程的循环，故称循环伏安法（见图 10-7）。循环伏安曲线的两个峰电流的比值以及两个峰电位的值是循环伏安法中最为重要的参数。

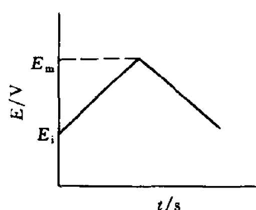


图 10-6 扫描电位曲线

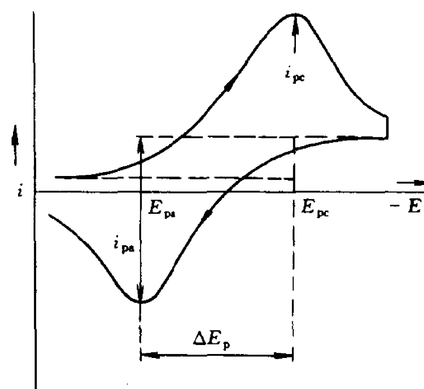


图 10-7 循环伏安曲线

一、可逆、准可逆、不可逆电极过程的判据

循环伏安法可用来判断电极过程的可逆性，如果电极反应的速率常数很大，同一电极反应在阴极和阳极两个方向进行的速度相等，而且符合 Nernst 方程，则得到上下两支曲线基本对称的伏安图，其两个峰电位之差为 $58/n$ mV，阳极电流与阴极电流之比为 1，这是可逆体系的基本特征。若电极反应速率常数小，偏离 Nernst 方程，两峰电位之差大于 $58/n$ mV，不可逆性增大。两峰电位之差愈大愈不可逆。不同电极过程的判据见表 10-10。

表 10-10 可逆、准可逆、不可逆电极过程的判据[57]

表中符号：

E_p 峰电位； i_{pa} 氧化峰电流； n 电子转移数；
E_{pa} 氧化峰电位； i_{pc} 还原峰电流； α 电荷转移系数；
E_{pc} 还原峰电位； v 电位扫描速率； k_f 正向电极反应速率常数
i_p 峰电流；

伏安参数 \ 电极过程类型	可逆 $O+ne \rightleftharpoons R$	准可逆	不可逆 $O+ne \xrightarrow{k_f} R$
电位响应性质	E_p 与 v 无关，25℃ $E_{pa}-E_{pc}=\frac{59}{n}$mV 与 v 无关	E_p 随 v 移动，在低 v 时，$E_{pa}-E_{pc}$接近$\frac{60}{n}$mV，v 增加时，此值亦增大	v 增加 10 倍，E_p 移向阴极化$\frac{30}{\alpha n}$mV
电流函数性质	$i_p/v^{1/2}$与 v 无关	$i_p/v^{1/2}$与 $v^{1/2}$无关	$i_p/v^{1/2}$对扫描速度是常数
阳极电流 i_{pa}与阴极电流 i_{pc}比的性质	$i_{pa}/i_{pc}=1$ 与 v 无关	仅在 $\alpha=0.5$ 时，$i_{pa}/i_{pc}=1$	反扫时没有电流

二、偶联化学反应电极过程的判据

表 10-11 偶联化学反应的电极过程的判据

表中符号：v 为扫描速度；k_1、k_{-1}分别为正向及逆向化学反应速率常数。

电极过程类型 / 伏安参数性质	化学反应前行于电极反应 $Z \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}}$ $O+ne \rightleftharpoons R$ $K=\frac{k_1}{k_{-1}}$	化学反应随后于电极反应：可逆随后化学反应 $O+ne \rightleftharpoons R \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} Z$ $K=\frac{k_{-1}}{k_1}$	化学反应随后于电极反应：不可逆随后化学反应	催化反应 $O+e \rightleftharpoons R$，$R \xrightarrow{k} Z$（Z 再生 O）
电位响应性质	E_p 随 v 增加而移向阳极化	E_p 随 v 增加而移向阴极化，若 k_1+k_{-1} 大，K 小，则 v 每增加 10 倍，E_p 移动近 $\frac{60}{n}$mV	在低 v 时，E_p 向阴极化移 $\frac{30}{n}$mV 在较高 v 时，E_p 移动较少	E_p 随 v 增加移向阳极化，v 每增加 10 倍，移动的大小通过 $\frac{60}{n}$mV 这一极大值。 在 k/a①的两极端，E_p 与 v 无关
电流函数性质	当 v 增加，$i_p/v^{1/2}$ 减小	v 改变，$i_p/v^{1/2}$基本恒定	$i_p/v^{1/2}$与 v 无关	在低 v 值时 $i_p/v^{1/2}$ 随 v 增加而增加，并逐渐变为与 v 无关
阳极电流与阴极电流之比的性质	i_{pa}/i_{pc}一般>1，且随 v 增加而增加 在低 v 时趋近于 1	v 减小，i_{pa}/i_{pc}由 1 减小	i_{pa}/i_{pc} 随 v 增加趋近于 1	$i_{pa}/i_{pc}=1$
其他	但化学反应慢，K 具有中等数值时，电流响应低于可逆波	如果 K 小，化学反应快，则除电位移动外，为可逆电荷越迁的典型响应		当 k/a 变大时，响应接近＿╱‾形状

① $a=\frac{nFv}{RT}$。

参 考 文 献

1 王耀光等. 半微积分极谱法. 厦门：厦门大学出版社，1990. 26 页
2 王耀光等. 半微积分极谱法. 厦门：厦门大学出版社，1990. 28 页
3 王耀光，林文如等. 福州大学学报，1982；2：117
4 莫金垣，蔡沛祥等. 海洋学报，1982；4（6）：688
5 姚慰宽，唐嗣森. 分析化学，1989；17(1)：68
6 林文如，黄作澎等. 分析化学，1986；14（1）：22
7 阮源萍，万桢. 分析化学，1986；14(10):778
8 阮源萍，万桢. 环境化学，1986；5(6):74
9 周澈萍，董文章. 高等学校化学学报，1988；9(9)：976
10 方惠群，陈洪渊等. 分析化学，1988；16(8):751
11 阮源萍，万桢. 应用化学，1987；4(1)：70
12 王世信，杜文毅等. 食品与发酵工业，1987；6:37
13 王耀光，李克. 分析化学，1990；18：1
14 王耀光，黄作澎等. 分析化学，1988；16(10):916
15 Goto M，Miura Y et al. Mikrochim Acta，1983；1：121
16 Wu Dunhu，Zhang Diyang et al. Analyst，1989；114：793
17 周连君. 化学试剂，1995；17(5)：304
18 曲连家，李秀玲. 分析化学，1993；21(11)：1362
19 王耀光，林文如. 高等学校化学学报，1982；3：31
20 王耀光，林文如. 冶金分析与测试，1984；1：63
21 林文如，王耀光等. 冶金分析与测试，1985；2：36

22 李秀玲，卢燕等．分析化学，1995；23(8)：941
23 王耀光，林文如等．分析化学，1985；13(3)：213
24 陈洪渊，方惠群等．分析化学，1989；17(12)：1103
25 王世信，吕瑛等．岩矿测试，1989；8(3)：202
26 柳建一，陈大波．地质实验室，1987；3(4)：254
27 孙长林，胡伟等．分析化学，1990；18(2)：167
28 周静珍，袁国萍．仪器分析通讯，1983；3：65
29 王耀光，林文如等．中国茶叶，1982；6：20
30 王小亚，王世信等．食品与发酵工业，1989；3：36
31 王世信，李兆强等．食品与发酵工业，1985；4：24
32 王世信，徐瑾等．应用化学，1986；3(3)：81
33 王耀光，黄作澎等．环境化学，1988；7(2)：76
34 王耀光，林文如等．环境化学，1984；3(1)：70
35 乔文建，李勇等．分析化学，1986；14(7)：557
36 祁嘉义．理化检验，1996；32(3)：152
37 卢燕，李秀玲等．化学世界，1994；35(9)：478
38 李杏学，李新岗等．分析试验室，1994；13(3)：62
39 汪大伍，吕荣山．分析化学，1989；17(5)：438
40 袁倬斌，张钧．分析化学，1989；17(4)：312
41 汪大伍，吕荣山．电分析化学学术会议论文集（下册）．1987；D-44
42 刘文涵，吕荣山．电分析化学，1987；1(1)：57
刘文涵，吕荣山．杭州大学学报，1987；14(4)：438
43 袁倬斌，张钧．电分析化学，1989；1：44
44 袁倬斌，朱敏．电分析化学学术会议论文集（上册）．1984：176
45 彭图治，杨忠萍等．化学学报，1991；49：589
46 Alberts G S, Shain I. Anal Chem, 1963; 35: 1859
47 Anson F. Anal Chem, 1966; 38: 54
48 Pinilla G E, Ostopczuk P. Fresenius J Anal Chem, 1993; 346 (10～11): 957
49 Jin W R, Jia X L et al. Electroanalysis 1995; 7(10):962
50 Myasoedov B F et al. Zh Anal Khim, 1993; 48(7): 1151
51 Zhao X, Zhang Z et al. Anal Chim Acta, 1996; 318(2): 181
52 张国荣，陈少锋等．分析试验室，1996；15(1)：63
53 Zhao X, Jin W R et al. Electroanalysis, 1996; 8(4): 370
54 Jin L T, Liu S H et al. Electroanalysis, 1993; 5(7): 611
55 金利通，鲜跃仲等．分析化学，1996；24(8)：896
56 Sanchez P A et al. Analysis, 1995; 120(1): 139
57 Anson F讲授，黄慰曾等编译．电化学和电分析化学．北京：北京大学出版社，1981：7页

第十一章　溶出分析法

溶出分析包括溶出伏安法和电位溶出分析，它们都是分析测试痕量物质的有效方法。溶出伏安法是将分析溶液在一定条件下进行预电解，使待测成分富集于工作电极（或指示电极）上。然后反向施加扫描电压，记录 i-E 曲线，利用伏安法加以测定。溶出伏安法可分阳极溶出法、阴极溶出法和吸附溶出伏安法[1]。例如，试样溶液中有 Cu^{2+}、Hg^{2+} 离子，在搅拌溶液情况下，于规定时间内，用伏安仪在一定电位（如－1.0V）下电解，则 $Cu^{2+}+2e \longrightarrow Cu$，$Hg^{2+}+2e \longrightarrow Hg$，铜和汞沉积在工作电极上，这一过程叫预电解或富集过程。接着使溶液静止数十秒，然后，使工作电极的电位向着正电位方向按一定速度［如（0.1～1.0）$V \cdot s^{-1}$］扫描。这时电极反应是 $Cu \longrightarrow Cu^{2+}+2e$，$2Hg \longrightarrow Hg_2^{2+}+2e$，铜和汞逐渐溶出，记录 i-E 曲线，即为溶出曲线（图 11-1）。如图 11-1 所示峰高（h）或峰面积（A），通常与溶液中欲测离子的浓度成正比，能用于定量分析。其峰高对应的电位称为峰电位（E_p），如底液成分一定，其离子的峰电位（E_p）为一定值，因此可根据峰电位（E_p）值进行定性分析。因这个溶出过程是在阳极上溶出反应故称阳极溶出法。与此相对，在阴极上的溶出过程则称为阴极溶出法。由于工作电极的吸附作用而富集在工作电极上，然后溶出的，则称吸附溶出伏安法。

电位溶出分析的测试过程与溶出伏安法类似，在预电解富集时与溶出伏安法相同。只是在溶出阶段，电位溶出分析是在切断外加电源，由溶液中的氧化剂（或还原剂），氧化（或还原）富集在工作电极上的待测物。同时记录 V-t（电位-时间）曲线（见图 11-2），它是根据电位-时间曲线来测定物质的含量[2]。在分析测试中的应用见本章第四节表 11-24。

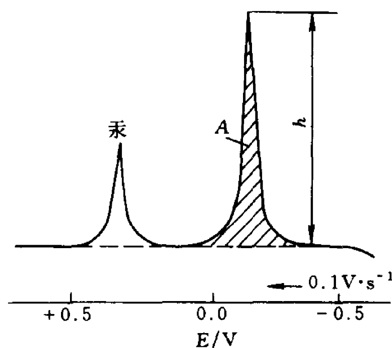


图 11-1　溶出伏安曲线

（试样溶液 20ml 含有 0.5mol·L⁻¹过氯酸盐、铜 5μg、汞（Ⅱ）5μg，在－0.5V（对 SCE 而言）处预电解 10min，以玻璃碳为工作电极）

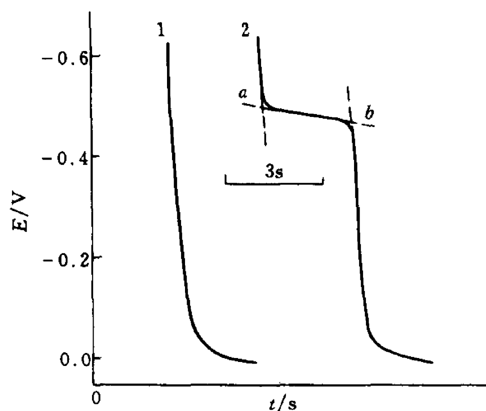


图 11-2　电位溶出曲线

曲线 1：0.05mol·L⁻¹$H_2C_2O_4$＋9.0μg·ml⁻¹Hg^{2+}

曲线 2：在曲线 1 中加入 2.0μg·ml⁻¹Sn（Ⅳ）

实验条件：通氮气 25min，在－0.9V 预电解 2min

第一节　金属在汞中溶解度及离子的富集电位

一、金属在汞中的溶解度

表 11-1　金属和汞的相互溶解度

金属	溶解度 w/%		在汞石墨电极中的浓度 w/%	温度/℃	金属	溶解度 w/%		在汞石墨电极中的浓度 w/%	温度/℃
	金属在汞中	汞在金属中				金属在汞中	汞在金属中		
Ag	0.05	—	—	18～25	Mg	0.3	—	—	18～25
Al	0.003	—	—	18～25	Mn	0.0003	—	—	18～25
Au	0.1	—	—	18～25	Na	0.65	—	—	18～25
Ba	0.3	—	—	18～25	Ni	0.0001	—	—	18～25
Bi	1.4	—	0.03～1	18	Pb	1.1	23	0.02～2	0
Ca	0.3	—	—	18～25		1.3	—	—	18～25
Cd	3	33	0.02～2	0		2.7	23	—	50
	5.9	—	—	18～25	Pt	0.03	—	—	18～25
	10	34	—	50	Rb	1.37	—	—	18～25
Co	0.0006	—	—	18～25	Sn	0.56	—	0.5	20
Cr	不溶	—	—	18～25		1.2	—	—	25
Cs	3.5	—	—	18～25	Sr	1.0	—	—	18～25
Cu	0.002	—	0.025～2	20	Th	0.01	—	—	18～25
Fe	实际不溶	—	—	18～25	Tl	1.4～1.8	1.8	0.5～1	0
Ga	1.3	—	—	35		4.2	16.5	—	25
In	1.26	—	—	18～25	U	0.001	—	—	18～25
K	0.54	—	—	18～25	Zn	2.1	—	—	18～25
Li	0.07	—	—	18～25					

二、金属原子在汞中的扩散系数

表 11-2 数据是指当金属离子的还原态溶于汞，氧化态溶于溶液时，金属原子在汞中的扩散系数。

表 11-2　金属原子在汞中的扩散系数[3]

元素	原子半径/nm	扩散系数/$10^{-5}cm^2\cdot s^{-1}$	元素	原子半径/nm	扩散系数/$10^{-5}cm^2\cdot s^{-1}$
Ba	0.222	1.04	Mn	0.128	1.84
Bi	0.170	1.34	Na	0.190	0.76
Cd	0.154	1.51	NaHg	0.301①	0.76
Cu	0.128	0.88	Pb	0.175	1.25
CuHg	0.261①	0.88	Sb	0.159	1.47
Ga	0.141	1.64	Sn	0.162	1.46
Ge	0.136	1.71	Sr	0.215	1.08
In	0.166	1.42	Tl	0.171	1.05
K	0.235	0.66	Zn	0.138	1.68
KHg	0.347①	0.66			

① 半径为两金属原子的共价半径和。

三、金属的零电荷电位

相应于电毛细曲线的最高点，或微分电容曲线的最低点的电极电位称为零电荷电位。零电荷电位可以用实验方法测定，主要的方法有电毛细曲线法及微分电容曲线法（在稀溶液

中）。还可以通过测定气泡的临界接触角，固体的硬度、润湿性等方法。由于测量技术上的困难，表 11-3 只列出了一些主要金属的零电荷电位。

表 11-3　主要金属的零电荷电位[13]

电极材料	溶液组成	E_z（V，vs. NHE）
Hg	0.01mol·L^{-1}NaF	−0.19
Pb	0.01mol·L^{-1} NaF	−0.56
Tl	0.001mol·L^{-1} NaF	−0.71
Cd	0.001mol·L^{-1} NaF	−0.75
Cu	(0.01～0.001) mol·L^{-1} NaF	+0.09
Ga	0.008mol·$L^{-1}$$HClO_4$	−0.68
Sb	0.002mol·L^{-1} NaF	−0.14
Sn	(0.00125～0.005) mol·L^{-1}LNa_2SO_4	−0.42
In	0.01mol·L^{-1} NaF	−0.65
Bi（111 面）	0.01mol·L^{-1} KF	−0.42
（多晶）	0.0005mol·L^{-1} H_2SO_4	−0.40
Ag（111 面）	0.001mol·L^{-1} KF	−0.46
（100 面）	0.005mol·L^{-1} NaF	−0.61
（110 面）	0.005mol·L^{-1} NaF	−0.77
（多晶）	0.0005mol·$L^{-1}$$Na_2SO_4$	−0.7
Au（110 面）	0.005mol·L^{-1} NaF	0.19
（111 面）	0.005mol·L^{-1} NaF	0.50
（100 面）	0.005mol·L^{-1} NaF	0.38
（多晶）	0.005mol·L^{-1} NaF	0.25

四、离子富集电位

表 11-4～表 11-6 仅列出少数离子的富集电位，但从半波电位（$E_{1/2}$）数据出发，能估计出各种离子或化合物的富集电位。通常是该离子的 $E_{1/2}$± （0.3～0.6）V 就是其富集电位，（阳离子取"＋"，阴离子取"－"）。$E_{1/2}$数据请参阅本分册的第六章有关部分。

（一）一般阳离子（石墨电极）

表 11-4　一般阳离子富集电位

离子	支持电解质	$E_{1/2}$/V	富集电位①/V
Ag^+	1mol·$L^{-1}$$KNO_3$	+0.05	−0.2
Au^{3+}	1mol·L^{-1}HCl	+0.5	−0.2
	1mol·$L^{-1}$$HNO_3$	+0.75	−0.2
Bi^{3+}	0.1mol·$L^{-1}$$NH_4Cl$	−0.2	−0.5
	0.1mol·L^{-1}KCl+HCl	−0.2	−0.4
	0.1mol·$L^{-1}$$NH_4Cl$	−0.2	−0.4
Cd^{2+}	0.1mol·L^{-1}HCl	−0.8	−1.2
	1mol·L^{-1}KCl	—	−1.2
Co^{2+}	0.2mol·$L^{-1}$$NH_4OH$	—	−1.2
	0.1mol·$L^{-1}$$K_2SO_4$	—	−1.4
	0.1mol·$L^{-1}$$H_2C_4H_4O_6$+1mol·$L^{-1}$KOH	—	−1.6
	1mol·L^{-1}KOH+0.1mol·L^{-1}NaSCN	—	−1.2
Cu^{2+}	1mol·$L^{-1}$$KNO_3$	−0.35	−0.6
	0.02mol·$L^{-1}$$H_2C_4H_4O_6$+$NH_4Cl$+NaOH，pH9	—	−0.8
	1mol·L^{-1}KOH+0.1mol·$L^{-1}$$H_2C_4H_4O_6$	—	−1.6
	1mol·L^{-1}KOH+NaSCN	—	−1.3

续表

离子	支持电解质	$E_{1/2}$/V	富集电位[1]/V
Fe^{3+}	$1mol \cdot L^{-1} KOH + 0.01mol \cdot L^{-1} H_2C_4H_4O_6$	—	−1.4
	$0.05mol \cdot L^{-1} NaC_7H_5O_6S$，pH5	—	−1.6
Hg^{2+}	$0.1mol \cdot L^{-1} KNO_3$	−0.1	−0.4
	$1mol \cdot L^{-1} KSCN$	−0.25	−0.6
In^{3+}	$1mol \cdot L^{-1} NH_4SCN$	−0.9	−1.4
	$0.1mol \cdot L^{-1} KCl$	−0.9	−1.3
Ni^{2+}	$0.1mol \cdot L^{-1} NH_4OH + NH_4Cl$	−1.1	−1.2
	$1mol \cdot L^{-1} KNO_3 + 0.001mol \cdot L^{-1} HNO_3$	—	−1.2
	$0.1mol \cdot L^{-1} NaSCN$	—	−1.2
Pb^{2+}	$0.1mol \cdot L^{-1} HCl$	−0.6	−1.0
	$0.1mol \cdot L^{-1} NH_4Cl$	−0.6	−0.8
	20%柠檬酸	−0.7	−1.0
Sb^{3+}	$1mol \cdot L^{-1} NH_4Ac$	−0.3	−1.0
	$1mol \cdot L^{-1} HCl$	−0.25	−0.5
Sn^{4+}	$1mol \cdot L^{-1} NH_4Cl$	−0.75	−1.2
	$1mol \cdot L^{-1} HCl$	−0.6	−1.2
	20%柠檬酸	—	−1.2
Tl^{+}	$0.2mol \cdot L^{-1}$ $(NH_4)_2SO_4 + NH_4OH$，pH8	−0.95	−1.4
	$0.1mol \cdot L^{-1} NaSCN$	—	−1.2

① 富集电位即预电解时所控制的电位值，以饱和甘汞电极为参比电极（以下同）。

（二）变价离子

表 11-5 变价离子富集电位

电活性元素	电极反应	支持电解质	$E_{1/2}$/V	富集电位/V
Ce	$Ce^{3+} + 4H_2O \rightleftharpoons Ce(OH)_4 + 4H^+ + e$	$0.1mol \cdot L^{-1} HAc + NaAc + Ce^{3+}$	+0.7	+1.0
Co	$Co^{2+} + 3RH \rightleftharpoons CoR_3 + 3H^+ + e$	$0.4mol \cdot L^{-1} NH_4OH + 0.05mol \cdot L^{-1} NH_4Cl + Co^{2+} + 1.5 \times 10^{-4}$%RH（2-亚硝基-1-萘酚）	−0.60	—
Cr	$CrO_4^{2-} + 4H_2O + 3e \rightleftharpoons Cr(OH)_3 + 5OH^-$	$0.1mol \cdot L^{-1} NaOH + CrO_4^{2-}$	−0.8	−1.0
		$0.05mol \cdot L^{-1} Na_2B_4O_7 + CrO_4^{2-}$，pH9.2	−0.7	−1.0
		$C_6H_8O_7 + NaOH + CrO_4^{2-}$，pH5.2	−0.35	−0.5
		$KH_2PO_4 + NaOH + CrO_4^{2-}$，pH8.0	−0.35	−0.7
		$0.4mol \cdot L^{-1} NH_4Cl + 0.1mol \cdot L^{-1} NH_4OH + CrO_4^{2-}$	−0.45	−0.7
		$0.1mol \cdot L^{-1} HAc + 0.1mol \cdot L^{-1} NaAc + CrO_4^{2-}$	−0.1	−0.5
		$0.01mol \cdot L^{-1} H_2SO_4 + CrO_4^{2-}$	+0.15	−0.3
	$Cr^{3+} + 8OH^- + Ba^{2+}(Pb^{2+}) \rightleftharpoons BaCrO_4$	$Ba(OH)_2 + Cr^{3+}$	+0.2	+0.3
	$(PbCrO_4) + 4H_2O + 3e$	$Pb(OH)_2 + 0.1mol \cdot L^{-1} NaAc + Cr^{3+}$	+0.8	+1.0
Fe	$Fe^{2+} + 3OH^- \rightleftharpoons Fe(OH)_3 + e$	$H_3BO_3 + NaOH + Fe^{2+}$，pH8.0		−0.05
	$Fe^{3+} + 2OH^- + e \rightleftharpoons Fe(OH)_2$	0.5%柠檬酸$+NaOH+Fe^{3+}$，pH10	−0.85	−1.0
I	$2I^- + Cl^- + R^+ \rightleftharpoons R(I_2Cl) + 2e$　R=若丹明 S	$0.1mol \cdot L^{-1} H_2SO_4 + 5 \times 10^{-5}$若丹明$+ 0.1mol \cdot L^{-1} KCl + I^-$	+0.55	+0.8
	$2I^- + SCN^- + (C_2H_5)_4N^+ \rightleftharpoons (C_2H_5)_4N(I_2SCN) + 2e$	$0.5mol \cdot L^{-1} H_2SO_4 + 5 \times 10^{-5} mol \cdot L^{-1} (C_2H_5)_4NI + 0.1mol \cdot L^{-1} KSCN + I^-$	—	+0.55
Mn	$Mn^{2+} + 4OH^- \rightleftharpoons Mn(OH)_4 + 2e$	$0.1mol \cdot L^{-1} HNO_3 + Mn^{2+}$	+1.2	+1.3
		$2mol \cdot L^{-1}$ $(NH_4)_2SO_4 + H_2SO_4 + Mn^{2+}$		
		pH3	+0.9	+1.1
		pH4	+0.8	+1.0
		pH5	+0.75	+0.9

续表

电活性元素	电极反应	支持电解质	$E_{1/2}$/V	富集电位/V
Mn		2mol·L^{-1} $(NH_4)_2SO_4+Mn^{2+}$		
		pH7	+0.5	+0.7
		pH8	+0.25	+0.5
		pH9	+0.15	+0.4
Ni	$Ni(DH)_n+OH^- \rightleftharpoons NiHO(DH)_n+e$	0.03mol·L^{-1}KOH+10^{-6}mol·L^{-1}二甲基乙二肟+Ni^{2+}	—	+0.8
Sb	$[SbCl_6]^{3-}+R^+ \rightleftharpoons R[SbCl_6]+2e$ R=若丹明S	1.5mol·L^{-1}KCl+0.5mol·$L^{-1}H_2SO_4$+4×10^{-4}mol·L^{-1}若丹明S+Sb^{3+}	—	+0.8
Tl	$Tl^++3OH^- \rightleftharpoons Tl(OH)_3+2e$	0.35mol·L^{-1} $(NH_4)_2SO_4+H_2SO_4+Tl^+$ pH4	+1.25	+1.5
Tl	$Tl^++3OH^- \rightleftharpoons Tl(OH)_3+2e$	0.35mol·L^{-1} $(NH_4)_2SO_4+Tl^+$	+1.15	+1.5
		0.35mol·L^{-1} $(NH_4)_2SO_4+NH_4OH+Tl^+$		
		pH7	+1.0	+1.2
		pH8	+0.8	+1.1
		pH9	+0.7	+0.9
		pH10	+0.55	+0.8

（三）阴离子

表 11-6 阴离子富集电位①

阴离子	支持电解质	溶液温度/℃	富集电位/V	最低浓度/mol·L^{-1}
Cl^-	0.1mol·$L^{-1}NaNO_3$	20	+0.35	5×10^{-6}
	0.1mol·$L^{-1}NaNO_3$	2		10^{-6}
Br^-	0.1mol·$L^{-1}NaNO_3$	20	+0.25	10^{-6}
	0.1mol·$L^{-1}NaNO_3$	2		5×10^{-7}
I^-	0.1mol·$L^{-1}NaNO_3$	20	+0.1	5×10^{-8}
S^{2-}	1mol·L^{-1}NaOH	20	−0.5	5×10^{-8}
CrO_4^{2}	0.1mol·$L^{-1}NaNO_3$	20	−0.7	3×10^{-9}
WO_4^{2-}	0.1mol·$L^{-1}NaNO_3$	20	+0.4	4×10^{-7}
MoO_4^{2-}	0.1mol·$L^{-1}NaNO_3$	20	+0.4	10^{-6}
SO_4^{2-}②	0.1mol·$L^{-1}NaNO_3$	20	+0.4	10^{-6}
VO_3^-	0.1mol·$L^{-1}NaNO_3$	20	−0.5	5×10^{-8}
草酸根离子	1mol·$L^{-1}KNO_3$	20	+0.35	10^{-6}
丁二酸根	1mol·$L^{-1}KNO_3$	20	+0.4	10^{-4}
双硫腙盐类	1mol·$L^{-1}KNO_3$	20	+0.4	10^{-5}
二乙基二硫代酸根	1mol·$L^{-1}KNO_3$	20	0.0	10^{-6}

① 均以汞盐形式富集于电极上。

② SO_4^{2-}仅在还原到S^{2-}后才能被测定。

第二节 工作电极

溶出伏安法中所用电极有工作电极（也称指示电极），参比电极及对电极，这些也是电分析化学实验中所用的电极。对电极一般使用大面积电极，如铂片、碳棒或汞池等作为对电极。参比电极已在第五章中介绍，溶出伏安法中的工作电极随着科技的发展和新型材料的不断出现而更新，创造了各种新型的工作电极[4]。本节主要介绍溶出伏安法中常用的几种类型，如汞电极、碳电极、微电极、膜电极和化学修饰电极。其中化学修饰电极目前已有专著出版[5,6]。

一、汞 电 极

（一）悬汞电极

1. 类型　可分螺旋测微器控制的悬汞电极（图 11-3）；挂吊式悬汞电极（图 11-4）；可调式悬汞电极（图 11-5）。

2. 制备　螺旋测微器控制的悬汞电极是用螺旋测微器，1ml 注射针筒-毛细管[内径 (0.1～0.5)mm]装成。汞滴从毛细管直接挤出，大小由螺旋测微器控制。

挂吊式悬汞电极的制备。将直径 0.4mm 的铂丝，封在细玻管中，用细金刚砂把电极下端磨平。使用前把电极浸入小量浓硝酸中，数分钟清洁铂丝表面，至铂表面光亮，取出用水洗净，再浸入新配的 $w=5\%$ 硫酸亚铁溶液中，取出用水洗净，再放入含 $0.2mol \cdot L^{-1}$ 硝酸的饱和硝酸亚汞溶液中，以汞池或饱和甘汞电极为阳极，铂丝为阴极，接上直流电源，电流控制在 20mA，电解数分钟，可得悬汞滴或将汞滴托于汞齐化的铂丝上，然后在 −0.1V 处恒电位溶出 2min，拿出用水洗净汞滴可备用。

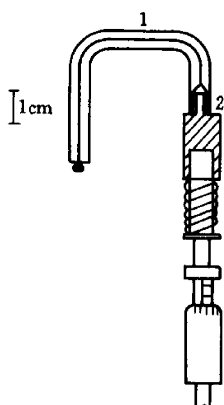


图 11-3　螺旋测微器控制的悬汞电极
1—毛细管；2—聚乙烯小垫；3—1ml 注射针筒；
4—弹簧；5—螺旋测微器

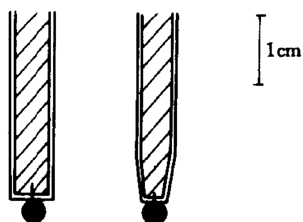


图 11-4　挂吊式悬汞电极

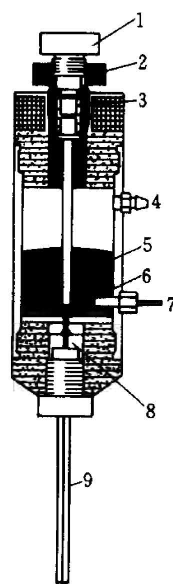


图 11-5　可调式悬汞电极
1—活门狭缝调节器；2—活门垫圈调节器；3—旋转杆；
4—水封入口；5—汞池；6—活门；
7—电极接触点；8—不锈钢管；
9—毛细管

如图 11-5 所示，可调式悬汞电极的活门狭缝调节器，控制汞滴的大小。可将活门狭缝调节器、活门垫圈及旋转杆全部移出，加入纯汞，复原后旋紧活门垫圈即可使用。

（二）汞膜电极

分为玻碳汞膜电极、铂球汞膜电极、银丝汞膜电极。

1. 玻碳汞膜电极制备。将玻碳制成高约 5mm，直径 3mm 的小圆柱体，一端用金相砂纸

和碳化硼抛成镜面，用环氧树脂封闭于长（150～200）mm，内径约 4mm 的玻璃管末端，玻璃管中放少量汞并用铂丝引出，也可把铂丝，用导电胶直接连结在玻碳上。见图 11-6。使用时，在测定溶液中加入 $2\cdot10^{-5}mol\cdot L^{-1}$硝酸汞。先预电解 3min，使玻碳电极表面镀上一层汞膜。灵敏度达 $5\times10^{-9}mol\cdot L^{-1}$。

2. 铂球汞膜电极制备。取直径为 0.4mm 的铂丝长约 20mm，先用（1+1）热硝酸清洗，继用王水煮 5min，取出用 3 次重蒸馏水洗净，将约 10mm 铂丝烧熔成光亮的铂球，封入拉成尖端的玻璃管内见图 11-7（b）再用（1+1）硝酸及王水处理，后用硫酸亚铁铵溶液处理，用重蒸蒸馏水洗净即进行镀银。电镀时，电流控制在 0.2mA，镀银 5h 以上，取出电极用重蒸馏水洗净，将电极浸入经过 3 次重蒸馏的汞中（1～3）s 即成。见图 11-7（a）。其灵敏度达 $(4\times10^{-8}\sim10^{-9})\ mol\cdot L^{-1}$。

3. 银丝汞膜电极制备。将一小段纯胶管塞入事先洗净的直径为 0.5cm 玻璃管内，然后把银电极插入纯胶管与铜丝连接起来。玻璃管的另一端用热熔聚乙烯封口，要严密封口不能渗水。用银砂皮把直径 1.6mm 长 2cm 银电极表面擦光亮，用丙酮洗涤，蒸馏水洗净，在（1+1）盐酸中放一粒重蒸馏汞，把银电极放入使汞涂到银电极上即成，见图 11-8。用过的汞膜银电极放入（1+1）硝酸中溶解汞膜，这时必须注意观察，当汞膜刚消失而出现银白色，即把银电极迅速抽出并放入蒸馏水中，洗净备用。其灵敏度达 $2\cdot10^{-10}mol\cdot L^{-1}$。相对误差在（10～15)%。

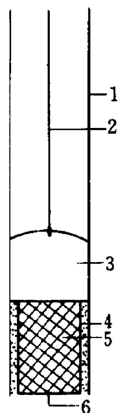


图 11-6　玻碳电极

1—玻璃管；2－铂丝导线；3—汞；4—环氧树脂；5—玻碳；6—电极表面

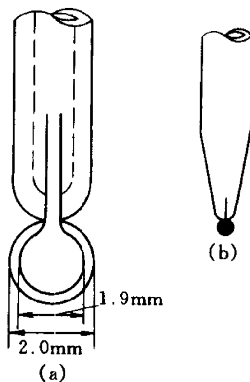


图 11-7　铂球汞膜电极

(a) 为 (b) 的放大图；(b) 为 (a) 的放大图

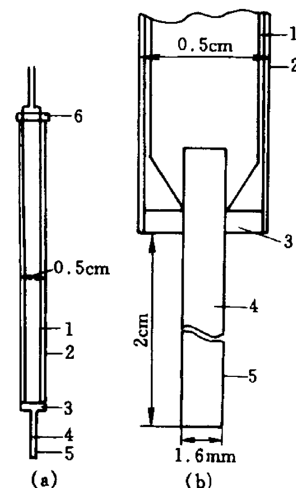


图 11-8　汞膜银电极

1—铜棒；2—玻璃管；3－纯胶管；4—银丝；5—汞膜；6—聚乙烯封口

二、碳　电　极

这是指以碳质材料为主体制成的电极，它包括石墨电极、玻碳电极、碳糊电极和碳纤维电极。本节介绍前三种电极的制备和应用，碳纤维电极的制备见下节“微电极”。

（一）石墨电极

石墨电极分为二类，I 类是纯炭棒经处理后制成电极。I 类是由纯炭粉压制成电极。

(1) Ⅰ类石墨电极制备　把(10～15)g环氧树脂加热，加入等体积的丙酮，搅拌，加入0.2ml聚乙烯酰胺，把混合物移入倾斜一个角度的厚壁试管内，加热除去丙酮，把一根直径2mm，长(10～15)mm的光谱纯炭棒放到试管内的水平位置。用泵抽真空，使炭棒落入树脂中，保持真空加热6h。取出炭棒，直到树脂完全硬化。然后在(100～120)℃加热处理6h。炭棒两端剪去树脂，一端插入玻璃管内，用聚乙烯粉熔融密封或用粘合剂密封。

(2) Ⅱ类石墨电极制备　把50g纯炭粉与20ml憎水有机溶剂混和，调成糊状物，放入模型内，加适当的压力压制成直径2mm，长(10～15)mm的圆棒，炭棒的一端用环氧树脂密封入玻管内即成。

(二) 玻碳电极

1. 玻碳电极的制备

玻碳电极的制备见“汞膜电极”中的玻碳汞膜电极的制备，玻碳电极的结构见图11-6。图11-9是由玻碳电极组成的薄层电解池，它在痕量分析、流动注射分析和高效液相色谱分析中应用很广。

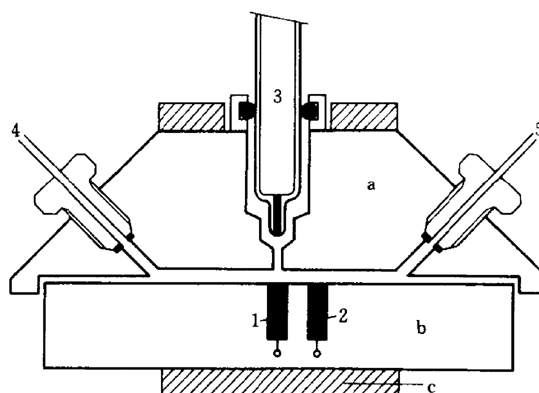


图11-9　薄层电解池

a、b—聚四氟乙烯薄层电解池内腔(1mm)；
c—紧固电解池的元件
1—工作电极(玻碳电极)；2—对电极；
3—参比电极；4—试液入口；5—试液出口

2. 玻碳电极的表面处理[7]

在使用任何固体电极之前都必须清洁其表面，以便清除表面上玷污或吸附杂质造成的污染。例如，金属材料电极，其表面还可能有氧化物膜，易形成惰化层；碳电极表面发生氧化后，会产生各种含氧基团(如醇、酚、羧基、酮醌和酸酐等)，从而使电极的重现性、稳定性变差，灵敏度下降，失去应有的选择性。所以，对固体电极的表面要进行预处理，以便获得一种新鲜的、有活性的，稳定性好的电极表面状态。清理电极表面的方法有物理的，化学的和电化学处理，具体方法见本章“五、化学修饰电极”。

3. 玻碳电极的伏安特性

表11-7是玻碳电极在不同电解质溶液中的电活性范围及有关的实验条件。

表11-7　玻碳电极的电活性范围[14]

支持电解质	阳极极限/V(电流密度/$\mu A \cdot cm^{-2}$)	阴极极限/V(电流密度/$\mu A \cdot cm^{-2}$)	参比电极	温度/℃
$0.2mol \cdot L^{-1} Na_2SO_4 + 0.05mol \cdot L^{-1}$磷酸盐 7<pH<9	+0.9 (80)	−1.6 (80)	SCE	
$0.5mol \cdot L^{-1} KNO_3$		−1.4	SCE	25
$0.2mol \cdot L^{-1} CH_3CO_2H + 0.2mol \cdot L^{-1} CH_3CO_2Na$	+1.5	−1.0	Ag/AgCl, KCl (s)	25
$0.2mol \cdot L^{-1} HCOOH + 0.2mol \cdot L^{-1} HCOONa$	+1.2	−0.8	Ag/AgCl, KCl (s)	25
$0.05mol \cdot L^{-1} NH_4NO_3 + 0.4mol \cdot L^{-1} NH_3$	+1.0	>−1.0	Ag/AgCl, KCl (s)	25

续表

支持电解质	阳极极限/V（电流密度/$\mu A\cdot cm^{-2}$）	阴极极限/V（电流密度/$\mu A\cdot cm^{-2}$）	参比电极	温度/℃
0.2mol·L^{-1}磷酸缓冲液 pH6.5	+1.4	−1.3	SCE	
1.0mol·L^{-1}NaOH	0.0	−1.7	SCE	
海水盐溶液				
pH2	0.0	−1.0	Ag/AgCl	
pH5	0.0	−1.4	Ag/AgCl	
0.1mol·L^{-1}KOH	+0.5	−1.4	SHE	
乙酸缓冲溶液 pH4.7	+1.4	−0.7	SHE	
0.05mol·L^{-1} NH_4CH_3COO + CH_3COOH				
(5～8) μm 砂纸抛光后	+1.5 (56)	−1.25 (56)	SCE	
0.5μm 悬浮液抛光后	+1.6 (28)	−1.4 (28)	SCE	
0.5mol·$L^{-1}$$H_2SO_4$	+1.2 (45)	−0.30 (45)	SCE	20
1.0mol·$L^{-1}$$NaClO_4$	+1.0 (1)	+1.5 (1)	SCE	
0.1mol·$L^{-1}$$CH_3COOH$+0.2mol·$L^{-1}$$CH_3COONH_4$ pH5.0	+1.1 (7.9)	−0.5 (7.9)	SCE	
磷酸盐和乙酸盐缓冲液 pH=5～8 在乙醇和乙腈中	～+1	～−0.8	Ag/AgCl,KCl 0.1mol·L^{-1}	
1.0mol·L^{-1} H_2SO_4 10mol·L^{-1} H_2SO_4	+1.5 +1.2 (25)	−1.0 −1.4 (25)	SCE SCE	
1.0mol·L^{-1}HBr	+0.7	−1.5	SCE	
0.2mol·$L^{-1}$$Na_2SO_4$		−1.2	氯化钠饱和甘汞电极	
0.1mol·L^{-1}MeCN[1]+Me_4NClO_4	>+1.4	>−1.6	氯化钠饱和甘汞电极	
0.05mol·L^{-1}KCl	+1.1 (10)	−0.8 (10)	SCE	
1.0mol·L^{-1}HCl	+0.7	−1.0	SCE	
0.01mol·L^{-1}HCl	>+0.075	<−1.20	SCE	
0.1mol·$L^{-1}$$HClO_4$	+1.2	−0.8	SCE	
0.01mol·$L^{-1}$$HClO_4$	>+0.075	<−1.20	SCE	
0.01mol·$L^{-1}$$HClO_4$+0.1mol·$L^{-1}$NaSCN	+0.45 (10)	−2.3 (10)	SCE	
0.01mol·$L^{-1}$$HClO_3$+2.0mol·$L^{-1}$NaSCN	+0.35	−2.5	SCE	
0.08mol·$L^{-1}$$HClO_4$+pH1.5 $KClO_4$	+1.7	−1.0	SCE	
$HClO_4$+$KClO_4$+N_2O pH≈7	+1.7	−1.5	SCE	
0.5mol·$L^{-1}$$HClO_4$+$O_2$	0 (1)	−0.4 (1)	标准氢电极	
在丙二醇碳酸酯中				
0.1mol·$L^{-1}$$LiClO_4$	+2.6 (1000)	−3.2 (1000)	Fc/Fc^+[2]	
0.1mol·$L^{-1}$$KPF_6$	+3.6 (1000)	−3.2 (1000)	Fc/Fc^+	
0.1mol·$L^{-1}$$Et_4NCl$[3]	+0.4	−3.0	Fc/Fc^+	
0.1mol·$L^{-1}$$Bu_4NPF_6$[4]	+3.6 (1000)		Fc/Fc^+	
在苯乙腈中				
0.2mol·$L^{-1}$$Bu_4NClO_4$	+1.65	−2.35	Fc/Fc^+	
在四氢呋喃中				
0.3mol·$L^{-1}$$LiClO_4$		−2.2		
在正丙腈中				
0.10mol·L^{-1} $(n\text{-}Bu)_4NClO_4$		−2.5	Ag/Ag^+ (0.01mol·L^{-1})	−60
在 N，N-二甲基甲酰胺中				
0.1mol·$L^{-1}$$Et_4NClO_4$	+1.4 (325)	−2.0 (325)	SCE	25

续表

支持电解质	阳极极限/V（电流密度/μA·cm⁻²）	阴极极限/V（电流密度/μA·cm⁻²）	参比电极	温度/℃
在1,2-二氯乙烷中				
0.1mol·$L^{-1}Et_4NClO_4$	+1.6 (325)	−1.9 (325)	SCE	25
在熔融盐中				
$PbCl_2$-KCl x=77%∶23%[5]	+1.29 (1400)	0 (1400)	Pb/Pb（Ⅱ）	440
NaOH-H_2O x=1∶1	+0.1 (1400)	−1.55 (1400)	Ag/Ag（Ⅰ）	100
Na_3AlF_6（冰晶石）	+1.7	0	Al/Al（Ⅲ）	1015
$AlCl_3$-NaCl	+2.15 (100)	—	Al，饱和NaCl	175
LiCl-KCl	+0.25 (200)	—	Pt，Pt（Ⅱ）(0.1mol·L^{-1})	450
$CuCl_2$/KCl	+0.8 (<10)	−1.1 (<10)	Ag/AgCl	
CO_3^{2-}在P_{CO_2}=101325Pa下的LiCl-KCl低共熔物中	<+0.2	—	Ag/Ag^+ (0.75molkg^{-1})	470
$AlCl_3$-NaCl	+2.0	0	Al丝	
$AlCl_3$-正丁基氯化吡啶鎓	+2.0	0	Al丝	
在乙腈中				
0.1mol·$L^{-1}Et_4NClO_4$	+1.1	−2.25	Ag，$AgNO_3$ (0.01mol·L^{-1})	25
$LiClO_4$	+2.8	−2.7	SCE	
0.1mol·$L^{-1}Et_4NClO_4$	+2.2	—	Ag/Ag（Ⅰ）(0.01mol·L^{-1})	
Et_4NClO_4		−2.1	SCE+液体接界	
φ=50%C_2H_5OH+NaOH（pH≈13.3）		−1.75	SCE+液体接界	
0.5mol·$L^{-1}C_4H_9NPF_6$		−2.2 (5000)	Ag/Ag（Ⅰ）(0.1mol·L^{-1})	

① Me为CH_3⁻。

② Fc/Fc⁺为二茂铁/二茂铁离子电对。

③ Et为CH_3CH_2⁻。

④ Bu为丁基；n-Bu为正丁基。

⑤ x为摩尔分数。

4．玻碳电极在伏安法中应用（见表11-8）

表11-8 玻碳电极在伏安法中的应用[14]

序号	氧化还原体系或被测对象	溶剂	支持电解质	电化学方法，电极反应	实验条件	特征电位/V①	速率常数/cm·s⁻¹
1	10^{-3}mol·L^{-1}二茂铁	CH_2Cl_2	0.1mol·L^{-1}四正丁基高氯酸铵	CV,② 氧化还原反应	(0～900) mV, 100mV·s^{-1}	E_{pa}：+0.677，E_{pc}：+0.380；	准可逆
	10^{-4}mol·L^{-1}二茂铁					E_{pa}：+0.554，E_{pc}：+0.462；1.0mol·L^{-1} KCl，Ag/AgCl（未校正液接电位）	
2	2×10^{-3}mol·L^{-1}二茂铁	H_2O(10%)+C_2H_5OH(90%)	0.2mol·L^{-1} $NaClO_4$+0.01mol·$L^{-1}HClO_4$	CV，氧化还原反应		SCE（未校正液接电位）	$(1.3\pm0.2)\times10^{-2}$

续表

序号	氧化还原体系或被测对象	溶剂	支持电解质	电化学方法，电极反应	实验条件	特征电位/V[①]	速率常数/$cm \cdot s^{-1}$
3	10^{-4}mol·L^{-1}二茂铁	1，2-$C_2H_4Cl_2$	0.1mol·L^{-1}四乙基高氯酸铵	流动伏安法，氧化反应	(0→1.6) V，100mV·s^{-1}	$E_{1/2}$：+0.52，SCE（含液接电位）	可逆 $n=1$[③]
4	5×10^{-3}mol·L^{-1} $K_3Fe(CN)_6$	H_2O	1.0mol·L^{-1} KCl	交流电流伏安法，氧化还原反应	(0～400) mV，10mV·s^{-1} 频率：10～10Hz，交流电流的振幅：10mV	$E_{1/2}$：+0.238，0.1mol·L^{-1}KCl，Ag/AgCl（含液接电位）	5.3×10^{-2} $n=1$
5	10^{-3}mol·$L^{-1}$$K_3Fe(CN)_6$	H_2O	1.0mol·L^{-1} KCl	CV(25°C)，氧化还原反应	20mV·s^{-1}～20V·s^{-1}	在20mV·s^{-1}时，E_{pc}：+0.226，E_{pa}：+0.285；SCE	(7±1) 10^{-2}
6	1.8×10^{-4} mol·$L^{-1}$$K_3Fe(CN)_6$	H_2O	0.5mol·L^{-1} K_2SO_4	CV(25°C)，氧化还原反应	(1～3)V·s^{-1}	1/2（E_{pc}+E_{pa}）：+0.265，Ag/AgCl［KCl(s)］	2.5×10^{-2} $n=1$
7	10^{-3}mol·$L^{-1}$$K_4Fe(CN)_6$	H_2O	0.5mol·L^{-1} KCl	CV，氧化还原反应	(−0.40～+0.75) V，20mV·s^{-1}	E_{pa}：+0.24，E_{pc}：+0.14；SCE	准可逆 $n=1$
8	10^{-3}mol·$L^{-1}$$K_3Fe(CN)_6$+$K_4Fe(CN)_6$	H_2O	0.1mol·L^{-1} H_2SO_4	旋转圆盘电极伏安法，氧化还原反应		$E_{1/2}$：+0.46，SCE	可逆 $n=1$
		H_2O	1.0mol·L^{-1}磷酸盐缓冲液pH7	CV，氧化还原反应	100mV·s^{-1}		≈10^{-4} $n=1$
9	$K_3Fe(CN)_6$	H_2O	0.1mol·L^{-1}磷酸盐缓冲液+1.0mol·L^{-1}KCl	CV，还原反应	电极被抛光+加热处理（520～540°C），50mV·s^{-1}	Ag/Ag(4mol·L^{-1}KCl) E_{pc}；E_{pa}	
	5×10^{-4}mol·L^{-1}		pH3			+0.235；+0.292	$n=1$
	2×10^{-4}mol·L^{-1}		pH7.4			+0.231；+0.281	
10	10^{-6}mol·$L^{-1}$$K_3Fe(CN)_6$	H_2O	0.1mol·L^{-1}磷酸盐缓冲液pH7.5	对流伏安法	湍流管中液体流速：2.69ml·min^{-1}，0.2V·min^{-1}	Ag/AgCl（0.1mol·L^{-1} KCl）	(2±1) 10^{-3}
11	5.0×10^{-3} mol·L^{-1} $K_3Fe(CN)_6$ + 5.0×10^{-3}mol·L^{-1}，$K_4Fe(CN)_6$	H_2O	0.5mol·L^{-1} K_2SO_4	CV(22°C) 氧化还原反应	—	SCE	(1.5±0.2) $\times10^{-2}$
12	10^{-3}mol·L^{-1}，双羟甲基二茂铁	H_2O	0.1mol·L^{-1}KF	CV，氧化还原反应	(0～900) mV，50mV·s^{-1}	E_{pa}：0.280 E_{pc}：0.215	准可逆
	10^{-3}mol·L^{-1}，双羟甲基二茂铁	H_2O	0.1mol·L^{-1} KNO_3	CV，氧化还原反应	(0～900) mV，50mV·s^{-1}	E_{pa}：0.277 E_{pc}：0.204	准可逆
	10^{-3}mol·L^{-1}，双羟甲基二茂铁	H_2O	0.1mol·L^{-1} KCl	CV，氧化还原反应	(0～900) mV，50mV·s^{-1}	E_{pa}：0.268 E_{pc}：0.210	可逆
	10^{-3}mol·L^{-1}，双羟甲基二茂铁	CH_2Cl_2	0.1mol·L^{-1}四正丁基高氯酸铵	CV，氧化还原反应	(0～900) mV，50mV·s^{-1}	E_{pa}：0.502 E_{pc}：0.422	准可逆

续表

序号	氧化还原体系或被测对象	溶剂	支持电解质	电化学方法，电极反应	实验条件	特征电位/V[1]	速率常数/ $cm \cdot s^{-1}$
12	$10^{-3}mol \cdot L^{-1}$，双羟甲基二茂铁	CH_3CN	$0.1mol \cdot L^{-1}$四正丁基高氯酸铵	CV，氧化还原反应	(0～900) mV，$50mV \cdot s^{-1}$	E_{pa}：0.424 E_{pc}：0.355	准可逆
	$10^{-3}mol \cdot L^{-1}$，双羟甲基二茂铁	CH_3CN	$0.1mol \cdot L^{-1}$四乙基对二甲苯磺酰铵	CV，氧化还原反应	(0～900) mV，$50mV \cdot s^{-1}$	E_{pa}：0.409 E_{pc}：0.330	准可逆
	$10^{-3}mol \cdot L^{-1}$，双羟甲基二茂铁	CH_3CN	$0.1mol \cdot L^{-1}$四丁基六氟磷酸铵	CV，氧化还原反应	(0～900) mV，$50mV \cdot s^{-1}$	E_{pa}：0.401 E_{pc}：0.332 "12"中均以$1.0mol \cdot L^{-1}$ KCl的Ag/AgCl为参比电极，没有校正液接电位	准可逆
13	$10^{-4}mol \cdot L^{-1}$ α-羟基二茂铁	CH_3CN	$0.1mol \cdot L^{-1}$ $NaClO_4$	CV，氧化还原反应	(0.1～0.7) V，$0.1V \cdot s^{-1}$	E_{pa};E_{pc} 0.41;0.35（参比电极为$0.1mol \cdot L^{-1}$ NaCl的Ag/AgCl）	可逆
14	$10^{-4}mol \cdot L^{-1}$ 1,1′-双，α-羟基二茂铁					0.41;0.35	
15	$10^{-4}mol \cdot L^{-1}$乙酰二茂铁					0.42;0.38	
16	$10^{-4}mol \cdot L^{-1}$ 1,1′-双乙酰二茂铁					0.42;0.38	
17	$10^{-4}mol \cdot L^{-1}$ α-羟基二茂铁	水溶液	$0.1mol \cdot L^{-1}$ NH_2CH_2-COOH $+0.1mol \cdot L^{-1}$ NaCl	CV.氧化还原反应	(0.1～0.7) V，$0.1V \cdot s^{-1}$	0.29;0.22（vs. $0.1mol \cdot L^{-1}$ NaClAg/AgCl）	可逆
18	$10^{-4}mol \cdot L^{-1}$ 1,1′-双，α-羟基二茂铁					0.32;0.25	
19	$10^{-4}mol \cdot L^{-1}$乙酰二茂铁					0.27;0.20	
20	$10^{-4}mol \cdot L^{-1}$ 1,1′-双乙酰二茂铁		—	—	—	—	
21	$(10^{-6}～10^{-3})$ $mol \cdot L^{-1}$ $NADH \longrightarrow NAD^{+} + H^{+} + 2e$	H_2O	$0.2mol \cdot L^{-1}$ Na_2SO_4 $0.05mol \cdot L^{-1}$磷酸盐 7<pH<9	旋转圆盘电极直流极谱和正常脉冲极谱及CV，氧化反应	(0.0～0.9)V，$50V \cdot s^{-1}$	+0.4～+0.5，SCE	不可逆，发生强吸附
22	$5 \times 10^{-3}mol \cdot L^{-1}$ Tl (I) Tl	H_2O	$0.5mol \cdot L^{-1}$ KNO_3	CV，还原反应	(0～−1.5) V	E_p：−0.7，SCE	
	$5 \times 10^{-3}mol \cdot L^{-1}$ Tl (I) /Tl	H_2O	$0.5mol \cdot L^{-1}$ KNO_3	CA[4]，还原反应		−1.0，SCE	
23	$10^{-5}mol \cdot L^{-1}$ SO_2	H_2O	$1.0mol \cdot L^{-1}$ HCl	差示脉冲伏安法，还原反应	旋转圆盘电极400转/min(−0.3～−0.6)V	E_p：−0.475，SCE	不可逆
24	10^{-4} $mol \cdot L^{-1}$ $S_4O_6^{2-}$	H_2O	$0.2mol \cdot L^{-1}$磷酸盐缓冲液，pH6.5	差示脉冲伏安法，氧化反应	旋转圆盘电极400转/min (+0.5～1.5) V	E_p：+1.30，SCE	不可逆 $n=2$
25	$(10^{-5}～10^{-3})$ $mol \cdot L^{-1}$ $S_2O_3^{2-}$	H_2O	$0.2mol \cdot L^{-1}$磷酸盐缓冲液，pH6.5	差示脉冲伏安法，氧化反应	旋转圆盘电极400转/min(+0.5～1.5)V	E_p：+0.95，SCE	不可逆 $n=2$
26	$10^{-2}～10^{-4}mol \cdot L^{-1}$ $[Ru(4,4'$-二-x-2,2′-二吡啶$)_2NO_2NO]^{2+}$ (x-见"特征电位栏")	CH_3CN	$0.5mol \cdot L^{-1}$四正丁基六氟磷酸铵	流动伏安法，还原反应	旋转圆盘电极900转/min(+1.0～−1.5)V vs Ag/Ag^{+}	$E_{1/2}$ X=Cl+0.005 H−0.043 C_6H_5−0.082 C_4H_9−0.116 CH_3−0.140 CH_3O−0.275	0.1，$n=1$

续表

序号	氧化还原体系或被测对象	溶剂	支持电解质	电化学方法，电极反应	实验条件	特征电位/V①	速率常数/cm·s^{-1}
27	10^{-3}mol·L^{-1}二苯并噻吩	CH_3CN	0.2mol·L^{-1} $NaClO_4$	CV，氧化反应	（+1.0～-2.4）V，50mV·s^{-1}	E_p：+1.25 +1.57 +1.95 Ag/Ag^+（0.1mol·L^{-1}）	n：1 1 1
28	10^{-3}mol·L^{-1}二苯并噻吩	CH_3CN	0.2mol·L^{-1} $NaClO_4$	流动伏安法，氧化反应	旋转圆盘电极400转/min 2mV·s^{-1}	$E_{1/2}$：+1.18Ag/Ag^+（0.1mol·L^{-1}）	n=1
29	10^{-3}mol·L^{-1}苯并噻吩	CH_3CN	0.1mol·$L^{-1}$$LiClO_4$	CV，氧化反应	100mV·s^{-1}	E_p：+1.40Ag/Ag^+（0.1mol·L^{-1}）	n=1
30	10^{-4}mol·L^{-1}苯并噻吩	CH_3CN	0.1mol·L^{-1} $NaClO_4$	流动伏安法，氧化反应	旋转圆盘电极400转/min 2mV·s^{-1}	$E_{1/2}$：1.52Ag/Ag^+（0.1mol·L^{-1}）	n=1
31	10^{-4}mol·L^{-1}氰钴胺素	H_2O	0.05mol·L^{-1}乙酸缓冲液，pH4.6	CV 还原反应 氧化反应	10mV·s^{-1} 从+0.2V至-1.2V	E_p：-0.93 -0.83 +0.13 SCE	不可逆 n：2 1 1
32	10^{-4}mol·L^{-1}氰钴胺素	H_2O	0.05mol·L^{-1}乙酸缓冲液，pH4.6	流动伏安法，还原反应	旋转圆盘电极400转/min 2mV·s^{-1}	$E_{1/2}$：-0.80 SCE	不可逆 n=2
33	10^{-4}mol·L^{-1}氰钴胺素	H_2O	0.05mol·L^{-1}磷酸盐缓冲液，pH7.0	CV，还原反应	10mV·s^{-1}，+0.2V～-1.2V	E_p：-0.93 -0.83 +0.13 SCE	不可逆 n：2 1 1
34	10^{-4}mol·L^{-1}氰钴胺素	H_2O	0.05mol·L^{-1}碳酸盐缓冲液，pH10.0	CV，还原反应	10mV·s^{-1}，+0.2V～-1.2V	E_p：-0.93还原 -0.83氧化 +0.13氧化 SCE	不可逆 n：2 1 1
35	10^{-4}mol·L^{-1}水化钴胺素	H_2O	0.05mol·L^{-1}乙酸盐缓冲液，pH4.6	CV，氧化还原反应	50mV·s^{-1}	E_p：-0.10 -0.93还原 -0.83 +0.13氧化 SCE	不可逆 n=1
36	10^{-4}mol·L^{-1}氰钴胺素	H_2O	0.05mol·L^{-1}磷酸盐缓冲液pH7.0	交流电流伏安法，还原反应	2mV·s^{-1}，20Hz，振幅20mV	E_p：-0.01，n=1；-0.818，n=1；SCE	不可逆 准可逆
37	10^{-4}mol·L^{-1}氰钴胺素	H_2O	0.05mol·L^{-1}乙酸盐缓冲液，pH4.6	交流电流伏安法，还原反应	2mV·s^{-1}，20Hz，振幅10mV	E_p：-0.1，n=1；-0.805，n=1；SCE	6×10^{-4} 6×10^{-3}
38	10^{-4}mol·L^{-1}氰钴胺素	H_2O	0.05mol·L^{-1}碳酸盐缓冲液，pH10.0	交流电流伏安法，还原反应	2mV·s^{-1}，20Hz，振幅10mV	E_p：-0.1，n=1；-0.89，n=1；SCE	$<10^{-4}$ 4×10^{-4}
39	10^{-4}mol·L^{-1}水合钴胺素	H_2O	0.05mol·L^{-1}乙酸盐缓冲液，pH4.6	交流电流伏安法，还原反应	2mV·s^{-1}，20Hz，振幅10mV	E_p：-0.06，n=1；-0.87，n=1；SCE	5×10^{-3} 10^{-2}
40	10^{-4}mol·L^{-1}羟钴胺素	H_2O	0.05mol·L^{-1}碳酸盐缓冲液，pH10.0	交流电流伏安法，还原反应	2mV·s^{-1}，20Hz，振幅10mV	E_p：-0.1，n=1；-0.89，n=1；SCE	$<10^{-3}$ 6×10^{-3}

续表

序号	氧化还原体系或被测对象	溶剂	支持电解质	电化学方法，电极反应	实验条件	特征电位/V①	速率常数/$cm \cdot s^{-1}$
41	$10^{-3}mol \cdot L^{-1}$血卟啉	DMF	$6.0mol \cdot L^{-1}$ H_2O	示差脉冲伏安法，还原反应	$-0.3V \sim -1.3V$，$1mV \cdot s^{-1}$	E_p：-0.42，$n=1$ -0.55，$n=1$；-0.90，$n=2$；SCE (NaCl)	准可逆
42	$10^{-3}mol \cdot L^{-1}$血卟啉	DMF	$6.0mol \cdot L^{-1}$ H_2O + $1.5mol \cdot L^{-1}HClO_4$	CV，还原反应	$10mV \cdot s^{-1}$	E_p：-0.5，$n=1$；-0.7，$n=1$；-0.9，$n=2$；SCE	准可逆
43	$10^{-3}mol \cdot L^{-1}$ $SbCl_6$	H_2O	$12mol \cdot L^{-1}HCl$	流动伏安法，还原反应	旋转圆盘电极，400转/min $+0.7V \sim 0.0V$	$E_{1/2}$：$+0.45$，SCE	2×10^{-3} $n=2$
44	$10^{-3}mol \cdot L^{-1}$ $SbCl_6^-$	H_2O	$6mol \cdot L^{-1}HCl$	流动伏安法，还原反应	旋转圆盘电极，400转/min	$E_{1/2}$：$+0.45$，SCE	2×10^{-3} $n=2$
45	$10^{-3}mol \cdot L^{-1}$ $SbCl_5OH$	H_2O	$6mol \cdot L^{-1}HCl$	流动伏安法，还原反应	旋转圆盘电极，400转/min	$E_{1/2}$：$+0.40$，SCE	不可逆 $n=2$
46	$10^{-3}mol \cdot L^{-1}SbCl_4(OH)_2^-$	H_2O	$6mol \cdot L^{-1}HCl$	流动伏安法，还原反应	旋转圆盘电极，400转/min	$E_{1/2}$：$+0.05$，SCE	不可逆 $n=2$
47	$10^{-3}mol \cdot L^{-1}SbCl_6$	H_2O	$12mol \cdot L^{-1}HCl$	CV，氧化还原反应	$50mV \cdot s^{-1}$	E_p：$+0.513$（还原）$+0.607$（氧化）SCE	10^{-3} $n=2$
48	$10^{-3}mol \cdot L^{-1}SbCl_6$	H_2O	$6mol \cdot L^{-1}HCl$	CV，氧化还原反应	$50mV \cdot s^{-1}$	E_p：$+0.582$（还原）$+0.678$（氧化）SCE	2×10^{-3} $n=2$
49	$10^{-3}mol \cdot L^{-1}$ $SbCl_5(OH)^-$	H_2O	$6mol \cdot L^{-1}$ HCl	CV，还原反应	$50mV \cdot s^{-1}$	E_p：$+0.350$，SCE	不可逆 $n=2$
50	$10^{-3}mol \cdot L^{-1}$ $SbCl_4(OH)_2^-$	H_2O	$6mol \cdot L^{-1}$ HCl	CV，还原反应	$50mV \cdot s^{-1}$	E_p：$+0.10$，SCE	不可逆 $n=2$
51	$10^{-3}mol \cdot L^{-1}SO_2$	H_2O	$0.1mol \cdot L^{-1}$ HCl + $0.1mol \cdot L^{-1}$ KCl pH1.0	流动伏安法，还原反应	旋转圆盘电极，400转/min，$0.0V \sim -0.8V$	$E_{1/2}$：-0.48，SCE	不可逆，$n=2$
52	$10^{-3}mol \cdot L^{-1}SO_2$	H_2O	$0.1mol \cdot L^{-1}$ HCl + $0.1mol \cdot L^{-1}$ KCl pH1.0	CV，氧化还原反应	$100mV \cdot s^{-1}$	E_p：-0.49，还原；-0.02，氧化 SCE	不可逆，$n=2$
53	$10^{-3}mol \cdot L^{-1}SO_2$	H_2O	$0.1mol \cdot L^{-1}$ HCl + $0.1mol \cdot L^{-1}$ KCl pH1.0	DPV，还原反应	旋转圆盘电极，400转/min	E_p：-0.51	不可逆
54	$2.06\times10^{-3}mol \cdot L^{-1}$ Cr(Ⅲ)[Cr(Ⅲ)/Cr(Ⅱ)]	H_2O	$1mol \cdot L^{-1}$ KCl	线性扫描伏安法，还原反应	$(0.04 \sim 0.2)mV \cdot s^{-1}$	E_{pa}：$+1.000$ ($0.2V \cdot s^{-1}$)	1.27×10^{-4} $n=1$
55	$4.2\times10^{-3}mol \cdot L^{-1}$ Ce(Ⅳ)[Ce(Ⅳ)/Ce(Ⅲ)]	H_2O	$1mol \cdot L^{-1}$ H_2SO_4	LSV，还原反应	$(0.02 \sim 0.2)mV \cdot s^{-1}$	E_{pa}：$+1.410$，E_{pc}：0.690（在 $0.2V \cdot s^{-1}$ 时）	5.3×10^{-5}
56	$4\times10^{-3}mol \cdot L^{-1}$ IO_3^- (IO_3^-/I^-)	H_2O	$1mol \cdot L^{-1}$ NaOH	LSV，还原反应	$(0.02 \sim 0.2)mV \cdot s^{-1}$	E_p：-1.319，$n=6$（在 $0.1V \cdot s^{-1}$时）Ag/AgCl(饱和KCl)	2.1×10^{-19}（在 $+0.63V$）
57	$4\times10^{-3}mol \cdot L^{-1}$ Fe(Ⅲ)(Fe^{3+}/Fe^{2+})	H_2O	$0.5mol \cdot L^{-1}$草酸钾	CV，25℃氧化还原反应	$(0.04 \sim 0.2)mV \cdot s^{-1}$	$E_{p,av} = 1/2(E_{pa}+E_{pc})$：$+0.216$，$n=1$	1.4×10^{-3}
	$2\times10^{-3}mol \cdot L^{-1}$ Fe(Ⅲ)(Fe^{3+}/Fe^{2+})	H_2O	$0.9mol \cdot L^{-1}$ $HClO_4$	CV，氧化还原反应	$(0.04 \sim 0.2)mV \cdot s^{-1}$	$+0.533$，$n=1$	1.34×10^{-3}

续表

序号	氧化还原体系或被测对象	溶剂	支持电解质	电化学方法,电极反应	实验条件	特征电位/V①	速率常数/cm·s⁻¹
57	2×10^{-3}mol·L^{-1} Fe(Ⅲ)(Fe^{3+}/Fe^{2+})	H_2O	0.45mol·L^{-1} H_2SO_4	CV,氧化还原反应	(0.006~0.2)mV·s^{-1}	+0.467,$n=1$	8.6×10^{-4}
	2×10^{-3}mol·L^{-1} Fe(Ⅲ)(Fe^{3+}/Fe^{2+})	H_2O	0.09mol·L^{-1} HCl	CV,氧化还原反应	(0.02~0.2)mV·s^{-1}	+0.520,$n=1$	1.8×10^{-3}
	2×10^{-3}mol·L^{-1} Fe(Ⅲ)(Fe^{3+}/Fe^{2+})	H_2O	0.09mol·L^{-1} HCl + 0.1mol·L^{-1} $HClO_4$	CV,氧化还原反应	(0.02~0.4)mV·s^{-1}	+0.520,$n=1$	5.7×10^{-3}
	2×10^{-3}mol·L^{-1} Fe(Ⅲ)(Fe^{3+}/Fe^{2+})	H_2O	0.09mol·L^{-1} HCl + 3.9mol·L^{-1} $NaClO_4$	CV,氧化还原反应	(0.02~0.4)mV·s^{-1}	+0.520,$n=1$	1.2×10^{-3}
	2×10^{-3}mol·L^{-1} Fe(Ⅲ)(Fe^{3+}/Fe^{2+})	H_2O	1.0mol·L^{-1} H_2SO_4	旋转圆盘电极伏安法	稳态,氧化还原同时进行	不明显	9.0×10^{-4}
58	痕量金属:(5~0.001)ppb Cd/Cd^{2+}, Pb/Pb^{2+}, Cu/Cu^{2+}, Bi/Bi^{3+}, Zn/Zn^{2+}	H_2O	0.5mol·L^{-1} NaCl/HCl(海水)	先还原然后氧化,用微分脉冲阳极溶出伏安法	从+1.0V~0V,10mV·s^{-1}		可逆
59	2.5×10^{-3} mol·L^{-1} $K_4W(CN)_8$ [$W(CN)_8^{3-/4-}$]	H_2O	0.2mol·L^{-1} KCl	CV,氧化还原反应	100mV·s^{-1}	E_{pa}:+0.37 E_{pc}:−0.21,SCE	$n=1$
60	饱和醌液,各类醌/氢醌;例如 O SO₃Na NaO₃S O	H_2O	0.2mol·L^{-1} KCl	CV,玻碳在氧辉光放电中进行抛光后,急剧增加系统的可逆性	100mV·s^{-1}	E_{pa}:−0.505 E_{pc}:−0.21	$n=2$
61	(10^{-3}~0.1)mol·L^{-1} Ag/Ag^{+}	丙烯碳酸酯	四丁基六氟高氯酸铵	电位法	—	E'^{0}: 0.50,Fc/Fc^{+} (E'^{0}为式量电位)	$n=1$
62	(10^{-3}~0.1)mol·L^{-1} Ag(bpy)$^{+}$/Ag(bpy)$_2^{2+}$⑤	丙烯碳酸酯	四丁基六氟高氯酸铵	电位法,旋转圆盘电极,电解Ag(Ⅰ)氧化到Ag(Ⅱ)	—	E'^{0}: 0.59,Fc/Fc^{+}	可逆,$n=1$
63	10^{-3} mol·L^{-1} CoTPP⑥(TPP为四苯卟啉)	苯乙腈	四丁基六氟高氯酸铵	CV,还原反应	Co(Ⅲ)→Co(Ⅱ)→Co(Ⅰ)	0.1;Fc/Fc^{+} −1.3	可逆,$n=1$
64	3×10^{-3} mol·L^{-1} C=C OR 10^{-2} mol·L^{-1} C=C OH	CH_2CN CH_2CN	0.1mol·L^{-1}四乙基高氯酸铵	CV和常规电解,氧化反应	0.1V·s^{-1}	$0.95<E_p<1.59$ $0.95<E_p<1.32$	$n=2$ 不可逆 $n=2$
65	3×10^{-3}mol·L^{-1} C=C SR	CH_2CN	四丁基四氟磷酸铵	CV,氧化反应	0.1V·s^{-1}	$0.87<E_p<1.60$	不可逆 $n=2$
66	8×10^{-5}mol·L^{-1} Ce^{3+}/Ce^{4+}		0.05mol·L^{-1}乙酸盐缓冲液	线性扫描伏安法,还原反应	旋转圆盘电极,2V·s^{-1}在1V(vs. SCE)预电解	在−0.2V(vs. SCE)还原	$n=1$

续表

序号	氧化还原体系或被测对象	溶剂	支持电解质	电化学方法，电极反应	实验条件	特征电位/V①	速率常数/$cm \cdot s^{-1}$
67	<1μg·L^{-1}mol·L^{-1} Cu,Pb,Cd	海水 pH2	—	微分脉冲阳极溶出伏安法	−0.8V～0V，预电解3min，微分脉冲扫速2mV·s^{-1}，玻碳汞膜电极		
68	101.3kPa,O_2/H_2O	H_2O	1.0mol·L^{-1} HCl/KCl,pH3	CV,O_2还原	普鲁士蓝修饰玻碳电极	$E_{1/2}$=+0.2	不可逆 $n=4$
69	Cr(Ⅲ)/Cr(Ⅱ)		LiCl-KCl (450℃)	CV	—	—	5.2×10^{-2}(450℃)
70	ClO_2^-/ClO_2		LiCl-KCl (450℃)	CV	—	—	—
71	Fe(Ⅲ)/Fe(Ⅱ)		LiCl-KCl (450℃)	CV	—		—
72	Cu(Ⅱ)/Cu(Ⅰ)		LiCl-KCl (450℃)	CV	—	—	—
73	Cl^-/Cl_2		NaCl-$AlCl_3$ (175℃)	CV	—	—	i_0=8.6μA·cm^{-2} (175℃)
74	0.1mol·L^{-1} SO_2/SO_2^{2-}	N,N-二甲基甲酰胺，乙腈	0.1mol·L^{-1}四乙基高氯酸铵	CV，电解	(10～150) mV·s^{-1}	E_p: 0.9	准可逆
75	(0～6.1)×10^{-3} mol·L^{-1} Fe^{2+}/Fe^{3+}	水	酸化、蒸发	流动伏安分析，还原反应	(+0.7～−0.1) V	$E_{1/2}$: +0.44→+0.25	$n=1$
						+0.06→−0.325 标准氢电极 (SHE)	$n=1$
76	Cu^0/Cu^{2+}	水	蒸发无机盐，乙酸1,2-乙二胺	流动伏安分析，还原反应		SCE	
77	10^{-4}mol·L^{-1} 3,4-二羟基苯胺	H_2O	0.1mol·L^{-1} CH_3COOH 0.2mol·L^{-1} CH_3COONH_4 PH5.0	CV，氧化还原反应	+0.7V～−0.0V，$E_初$=±0.0V，(5～200) mV·s^{-1}	E_{pa}: 0.49，E_{pc}: 0.20，SCE	准可逆 $n=2$
78	(10^{-3}～10^{-2})mol·L^{-1}Sb(Ⅴ)/Sb(Ⅲ)	H_2O	9.5 mol·L^{-1} HCl	流动伏安法，还原反应	1.2V～−1.0V，$E_初$=0.6V，10mV·s^{-1}	$E_{1/2}$: 0.47，SCE (3000 转/min)	4×10^{-4} $n=2$
79	(10^{-3}～10^{-2})mol·L^{-1} Ce(Ⅳ)/Ce(Ⅲ)	H_2O	1.0mol·L^{-1} H_2SO_4	流动伏安法，还原反应	1.5V～−1.0V，$E_初$=1.2V	$E_{1/2}$: 0.9，SCE (在3000转/min)	3.2×10^{-4} $n=1$
80	(10^{-3}～10^{-2})mol·L^{-1} Sn(Ⅳ)/Sn(Ⅱ)	H_2O	4.0mol·L^{-1} HCl，1.0mol·L^{-1} HBr，9.5mol·L^{-1} LiBr	流动伏安法，氧化还原反应	氧化：(1.2～−0.5)V 还原：(0.0～−0.7)V	$E_{1/2}$:0.4，$E_{1/2}$:−0.3，SCE	2×10^{-4} $n=2$
81	(10^{-3}～10^{-2})mol·L^{-1} Cu(Ⅱ)/Cu(Ⅰ)	H_2O	0.5mol·L^{-1} KCl (0.1mol·L^{-1}HCl)	流动伏安法，氧化还原反应	(1.2～−1.0) V	—	(4.6～9.5) 10^{-5} $n=1$
82	(1～4)×10^{-3}mol·L^{-1}Ti(Ⅳ)/Ti(Ⅲ)	H_2O	(1.0～10)mol·L^{-1} H_2SO_4	流动伏安法，氧化反应	(1.2～−0.8) V	$E_{1/2}$: 0.28，SCE	$n=1$

续表

序号	氧化还原体系或被测对象	溶剂	支持电解质	电化学方法，电极反应	实验条件	特征电位/V①	速率常数/cm·s^{-1}
83	$(10^{-5}\sim10^{-2})$mol·L^{-1} Hg(Ⅱ)/Hg(Ⅰ)	H_2O	1.0mol·L^{-1} H_2SO_4	流动伏安法，还原反应	(1.5～−1.0) V，$E_{初}$=1.0V	$E_{1/2}$: 0.43	≪10^{-5} n_a=0.55③
84	2×10^{-2}mol·L^{-1} ⌬—CHO 或 $(CH_3)_3CCHO$	CH_3CN	0.1mol·L^{-1}四乙基高氯酸铵	CV，氧化反应	(+1.0～+3.5) V，0.5V·s^{-1}	E_p: +3.0，	不可逆
85	2×10^{-4}mol·L^{-1} (O_2浓度)，10^{-3}mol·L^{-1} < CH_2O_2 < 10^{-2} mol·L^{-1} O_2/H_2O	H_2O	0.5mol·L^{-1} $KClO_4$	CV及流动伏安法，还原反应	(+0.2～−0.5) V，(1～100) mV·s^{-1}	$E_{1/2}$: −0.250 (vs. NHE)	不可逆
86	1.43×10^{-4} mol·L^{-1}酞菁	1，2-$C_2H_4Cl_2$	0.1mol·L^{-1}四己基高氯酸铵	CV，氧化还原反应	(0～−1.9) V和(0～+1.6)V 100mV·s^{-1}	E^1_{pc}: −0.70，E^2_{pc}: −1.1，SCE	可逆，n=1
87	10^{-3}mol·L^{-1} Ru(bpy)$_3^{3+/2+}$	H_2O	0.1mol·L^{-1} H_2SO_4	CV，氧化反应	$E_{初}$=0.0V，0.05 V·s^{-1}	$E_{1/2}$: 1.03，SSCE⑦	6.5×10^{-2}，n=1
			0.2mol·L^{-1} Na_2SO_4	CV，氧化反应	$E_{初}$=0.0V，0.05 V·s^{-1}	$E_{1/2}$: 1.01，	可逆，n=1
88	10^{-3} mol·L^{-1} Ru(bpy)$_3^{3+/2+}$	H_2O+CH_3CN (φ=50%)	0.1mol·L^{-1}四甲基高氯酸铵	CV，氧化反应	$E_{初}$=0.0V，0.05 V·s^{-1}	$E_{1/2}$: 1.15，SSCE	可逆，n=1
89	10^{-3}mol·L^{-1} Os(bpy)$_3^{3+/2+}$	H_2O	0.2mol·L^{-1} Na_2SO_4	CV，氧化反应	$E_{初}$=0.0V，0.05 V·s^{-1}	$E_{1/2}$: 0.60，SSCE	可逆，n=1
90	10^{-3}mol·L^{-1}四甲基二茂铁铵	H_2O	0.2mol·L^{-1} Na_2SO_4	CV，氧化反应	$E_{初}$=0.0V，0.05 V·s^{-1}	$E_{1/2}$: 0.38，SSCE(无液接电位)	可逆，n=1
91	M^{2+} = (10^{-4}～10^{-1}) mol·L^{-1} Hg/Hg^{2+}，Ag/Ag^+，Pb/Pb^{2+}，Cu/Cu^{2+}	H_2O (通N_2除去O_2)	0.1mol·L^{-1} KNO_3	恒电位及恒电流方法，还原和氧化反应	+500mV～−500mV	—	全部可逆 n_{Hg}=2，n_{Ag}=1，n_{Pb}=2，n_{Cu}=2
92	10^{-4} mol·L^{-1} Fe^{2+}/Fe^{3+}	H_2O	0.1mol·L^{-1} $HClO_4$	直流极谱法	$E_{初}$=+0.0V	$E_{1/2}$: 0.7 (氧化)，$E_{1/2}$: 0.35 (还原)，SCE	不可逆 n=1
93	10^{-4} mol·L^{-1} Fe^{2+}/Fe^{3+}	H_2O	0.1mol·L^{-1} $HClO_4$+0.001mol·L^{-1} KCl	直接极谱法	$E_{初}$=+0.9V	$E_{1/2}$: +0.58 (氧化) $E_{1/2}$: +0.42 (还原)	不可逆 n=1
94	(0.025～100) μg·L^{-1} Pb^{2+}/Pb (Hg)	H_2O	0.01mol·L^{-1} HCl或$HClO_4$	微分脉冲极谱-阳极溶出伏安法	$E_{沉}$=−1.0V，$E_{终止}$=+0.075V，(1～5)mV·s^{-1}，脉冲振幅:50mV	E_p: −0.43～−0.53，SCE	—
95	0.1mol·L^{-1} Pb^{2+}/PbO_2	H_2O	1.0mol·L^{-1} CH_3COOH+0.1mol·L^{-1} CH_3COOPb	电位阶跃，氧化反应，	(0～275) mV，(在40～60°C)	—	—
96	10^{-3} mol·L^{-1} NADH/NDA^+ +2e+H^+	H_2O	0.5mol·L^{-1} KCl或0.25mol·L^{-1} K_2SO_4+0.05mol·L^{-1}三羟甲基氨基甲烷或磷酸盐缓冲液(pH>7)	旋转圆盘电极伏安法，氧化	2mV·s^{-1}	$E_{1/2}$: +0.450，SCE	
		H_2O		线性扫描伏安法，氧化	5mV·s^{-1}	E_p: +0.475，SCE	

续表

序号	氧化还原体系或被测对象	溶剂	支持电解质	电化学方法，电极反应	实验条件	特征电位/V①	速率常数/cm·s^{-1}
97	5×10^{-4}mol·L^{-1} 抗坏血酸	H_2O	pH7.5(0.1mol·L^{-1}的三羟甲基氨基甲烷或磷酸盐缓冲液，用KCl调节离子强度为1.0)	CV，氧化反应	50mV·s^{-1}	E_p：+0.390，Ag/AgCl［KCl(s)］⑦	—
			pH3.0	CV，氧化反应	50mV·s^{-1}	E_p：+0.480，Ag/AgCl［KCl(s)］	—
98	5×10^{-4}mol·L^{-1} 愈创木酚	H_2O	pH3.0	CV，氧化反应	50mV·s^{-1}	E_p：0.415	不可逆
			pH7.4	CV，氧化反应	50mV·s^{-1}	E_p：0.140 Ag/AgCl［KCl(s)］	
99	5×10^{-4}mol·L^{-1} 3,4-二羟基苯乙胺-HCl	H_2O	pH3.0 pH7.4	CV，氧化反应	50mV·s^{-1}	E_p：0.590 E_p：0.430 Ag/AgCl［KCl(s)］	不可逆
100	5×10^{-4}mol·L^{-1} 3,4-二羟基苯胺-HBr	H_2O	pH3.0 pH7.0	CV，氧化反应	50mV·s^{-1}	E_p：0.710 E_p：0.360 Ag/AgCl［KCl(s)］	可逆
101	10^{-3}mol·L^{-1}2-乙基蒽醌	甲醇或乙醇或2-丙醇	0.1mol·L^{-1} NH_4Cl+0.1mol·L^{-1} $NH_3\cdot H_2O$	CV和线性扫描伏安法	从(0.0～1.0)V(在20℃)	E_{pc}：−0.68，SCE	
102	2×10^{-3}mol·L^{-1}	H_2O	Britton-Robinson缓冲液(pH11.9)+0.1mol·L^{-1} Na_2SO_4	CV，氧化反应	37mV·s^{-1}	E_{pa}，SCE	
	Me_2NH⑧					1.03	—
	Et_2NH					1.00	—
	Pr^n_2NH					0.90	—
	Pr^n_NMe					0.65	—
	Me_2NEt					0.74	—
	Me_2NPr^n					0.75	—
	Me_2NBut					0.70	—
	$Me_2NCH_2CO_2^-$					0.73	—
	$Me_2NCH_2CH_2CN$					0.96	—
	$Me_2NCH_2CONH_2$					0.93	—
	$Me_2NCH_2CH_2OH$					0.76	—
	$Me_2NCH_2CH_2NH_2$					0.77	—
	Et_3N					0.69	—
	Me_3N					0.76	—
103	$(5\times10^{-3}\sim2\times10^{-2})$mol·$L^{-1}$	H_2O	0.1mol·L^{-1} Na_2HPO_4-NaOH，+0.1mol·L^{-1} Na_2SO_4 (pH12)	CV	50mV·s^{-1}	$\frac{(E_{pc}+E_{pa})}{2}$，SCE	
	Me_2NEt					0.67	—
	Me_2NPr^n					0.66	—
	Me_2NBut					0.62	—
	$Me_2NCH_2CH_2OH$					0.67	—
	Me_2NCH_2COOH					0.63	—

① E_p 为峰电位；E_{pa}和 E_{pc}分别为阳极和阴极峰电位；$E_{1/2}$为半波电位。
② CV 为循环伏安法。
③ n 为电极反应的电荷转移数；n_a 为不可逆电极反应时阳极电荷转移数。
④ CA 为计时安培法。
⑤ bpy 为 2,2′-联吡啶。
⑥ TPP 为四苯卟啉。
⑦ SSCE 为 NaCl 饱和溶液甘汞电极；KCl (s) 为 KCl 饱和溶液。
⑧ Me 为甲基；Et 为乙基；But 为正丁基；Pr^n 为卟啉。

（三）碳糊电极及化学修饰碳糊电极

1. 碳糊电极的制备

碳糊是由炭粉（或石墨粉）与液体粘结剂混合而成。将碳糊装入直径约 4.0mm 聚四乙烯管或玻管内压紧，管子的一端挤出碳糊，在光洁的纸上抛光，经清洗处理即成为电极表面；管子的另一端用导线引出作为电极的接线，即成碳糊电极（见图 11-10 与图 11-11）[15]制备电极材料的炭粉（石墨粉）要达到高化学纯、粒度分布均匀、吸附性很低，无电化学活性杂质。常规碳糊电极的炭粉（或石墨粉）粒度在（5～20）μm 之间，在 0.2μm 左右的石墨粉才可用来制备碳糊微电极。但炭黑，骨炭或更细小（小于 0.2μm）的石墨粉不适合制备电极。对制备碳糊电极的液体粘结剂要求是化学惰性、非电活性、挥发性最低，并与分析溶液不混溶。根据此要求能用作碳糊粘结剂的化合物有乙烷、辛烷、癸烷、十二烷、十六烷及角鲨烷；液体石蜡、矿物油；苯、萘、菲、三甲苯、苯醚、多氟衍生物、硅油、磷酸三甲苯酯，邻苯二甲酸二辛酯等[16]。石墨粉与液体粘结剂的比例是每克石墨粉加（0.3～0.5）ml 粘结剂，这样获得的碳糊较干燥，也可以每克石墨粉加（0.5～0.9）ml 粘结剂。因为石墨粉颗粒的大小和粘结剂的多少直接决定碳糊电极的导电性能和电极表面的微结构。可以通过电化学方法或光学和电子显微镜方法来研究电极表面的微结构。总之，石墨粉和液体粘结剂的物理、化学性质，它们之间的比例，电极表面的微结构等因素决定碳糊电极的电化学特性。在制备碳糊电极时这些因素要严格控制。

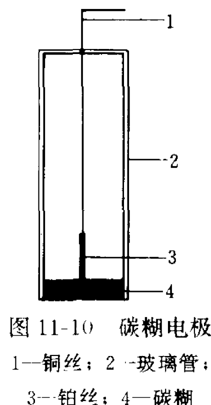


图 11-10　碳糊电极
1—铜丝；2—玻璃管；3—铂丝；4—碳糊

2. 化学修饰碳糊电极的制备

通常是先将石墨粉制成修饰石墨粉，然后与粘结剂混合，将图 11-10 及图 11-11 碳糊电极中的碳糊用修饰碳糊取代，即成化学修饰碳糊电极。

制备修饰碳糊，通常采用两种方法。其一是把 w=(5～10)%的亲脂性修饰剂（如有机物修饰剂）溶于粘结剂，再与石墨粉混匀，然后制成修饰碳糊。其二是将 w=(5～10)%修饰剂直接与石墨粉混合，如蒙脱石、沸石等[8]。必须确保两固相均匀混合，在糊状物中也是均匀的。每次测定时，电极表面应具有等量的修饰剂。有时可选择一种溶剂，预先将修饰剂溶于其中，然后将石墨粉混入，当溶剂蒸发后，修饰剂就能很均匀地覆盖在石墨微粒上。用于直接混合的修饰剂应是不溶于分析试液或极微溶于分析试液。修饰剂的溶解称为“流失”现象。修饰剂的流失，会引起电极表面微结构改变，因而使测定结果不稳定，重现性变差。还可通过共价键合等方法修饰炭粉。详细情况请见本节“五、化学修饰电极”。

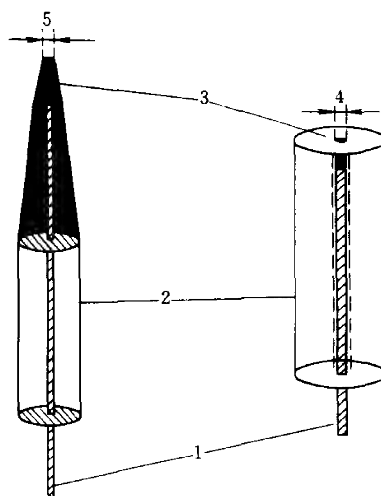


图 11-11　碳糊微电极
1—铂丝（铜丝）；2—玻璃管或塑料管；3—碳糊；4—0.6mm；5—0.8mm

3. 碳糊电极及化学修饰碳糊电极在分析测试中的应用

碳糊及其修饰电极在分析测试中应用主要包括用于无机物，见表 11-9、表 11-10 和有机化合物见表 11-11。对于用酶，组织等生物修饰碳糊电极见第十二章电化学生物传感器。

表 11-9　化学修饰碳糊电极测定无机阳离子

编号	分析对象	修饰剂	富集方法	富集介质	测试介质	$E_p^{③}$/V	检测限 c/mol·L^{-1}（富集时间/min）	实　样	文献
1	Ag(Ⅰ)	螯合树脂	开路	0.2mol·L^{-1} KNO_3	0.2mol·L^{-1} KNO_3 0.005mol·L^{-1}KCl	+0.35	3×10^{-10},(5)	废水	1
2	Ag(Ⅰ)	2,2'-二硫代吡啶	开路	0.1mol·L^{-1} 乙酸盐缓冲液(pH4.5)	0.1mol·L^{-1} 乙酸盐缓冲液(pH4.5)	+0.28	8×10^{-9},(5)		2
3	Ag(Ⅰ)	四硫代环十四烷	开路	0.1mol·L^{-1} $NaClO_4$	0.1mol·L^{-1} 乙酸盐缓冲液(pH4.5)	+0.2	2.5×10^{-6},(1)		3
4	Ag(Ⅰ)	2-亚氨基环戊烷-1-硫代羧酸	开路		0.1mol·L^{-1} KNO_3	−0.2	10^{-9},(20)		4
5	Ag(Ⅰ)		开路	0.05mol·L^{-1}乙酸盐缓冲液(pH5)	0.1mol·L^{-1} HCl	−0.4,(Ag/AgCl)			5
6	Au(Ⅲ)	螯合树脂	开路	0.2mol·L^{-1} KCl+HCl(pH1)	0.2mol·L^{-1}, KCl+HCl (pH1)	+0.58	10^{-8},(5)		6
7	Au(Ⅲ)	N_{235}叔烷基胺	开路	0.1mol·L^{-1} HCl	0.1mol·L^{-1} HCl	+0.45 (Ag/AgCl)	70μg·L^{-1}		7
8	Au(Ⅲ)	三异辛基胺	开路		0.1mol·L^{-1} HCl	+0.42 (Ag/AgCl)	30μg·L^{-1},(10)	矿物	8
9	Au(Ⅲ)	N-硫代苯酰胺	开路	0.01mol·L^{-1}HCl	0.007mol·L^{-1}HCl	+0.23	20μg·L^{-1},(5)	药物	9
10	Au(Ⅲ)	戊基磺酸+罗丹明B	开路	0.005mol·L^{-1}HCl	0.85mol·L^{-1} HCl + 0.42mol·L^{-1} KCl	+0.33	5μg·L^{-1},(20)	合金	10
11	Au(Ⅲ)	罗丹明B-十六烷基酯	开路	0.01mol·L^{-1}HCl	3mol·L^{-1} HCl	+0.2	200μg·L^{-1},(5)	合金	11
12	Au(Ⅲ)	18-冠-6	开路	0.05mol·L^{-1}HCl-KCl	0.01mol·L^{-1}HCl	+0.52 (Ag/AgCl)	20ng·ml^{-1},(1)	精金矿	12
13	Au(Ⅲ)	三烷基叔胺	开路	0.01mol·L^{-1} HCl	0.01mol·L^{-1}HCl	+0.38	10^{-10}g·ml^{-1},(5)	金矿	13
14	Bi(Ⅲ)	胁基醇 I	开路	0.1mol·L^{-1} HCl	0.25mol·L^{-1}HCl	−0.45	2μg·L^{-1},(2)	合金	14
15	Cd(Ⅱ)	弱酸性阳离子交换树脂	开路	0.001mol·L^{-1}氨盐缓冲液(pH9)	0.1mol·L^{-1} HCl	−0.7 (Ag/AgCl)	5μg·L^{-1},(10)		15
16	Co(Ⅱ)	Nafion/2,2'-联吡啶	开路	BR 缓冲液①(pH5.5)	BR 缓冲液①(pH5.5)	+0.1	3×10^{-7},(5)	标准参考物质	16
17	Co(Ⅱ)	阳离子交换剂/1,10-菲咯啉	开路	BR 缓冲液①(pH5.5)	BR 缓冲液①(pH5.5)	+0.14	8×10^{-8},(3)	标准参考物质	17
18	Cr(Ⅵ)	聚乙酰氨基葡糖	+0.4 V		$HClO_4$ (pH2.5)	−0.05 (Ag/AgCl)	3×10^{-8},(3)		18
19	Cr(Ⅲ), Cr(Ⅵ)	二苯卡巴肼	直接测定或开路	0.002mol·$L^{-1}$$H_2SO_4$	0.002mol·L^{-1} H_2SO_4 + 0.5mol·L^{-1} KNO_3	+0.8	4.8×10^{-8} 1.3×10^{-8},(1)	土壤、灰	19
20	Cu(Ⅰ)	Nafion/2,2'-联喹啉	开路	0.5mol·L^{-1} KNO_3+0.01mol·$L^{-1}$$NH_2OH$ (pH2)	0.5mol·L^{-1} KNO_3+0.01mol·$L^{-1}$$NH_2OH$ (pH2)	+0.55	10^{-9},(2)	生物样品	20

续表

编号	分析对象	修饰剂	富集方法	富集介质	测试介质	$E_p^{③}$/V	检测限 c/mol·L^{-1}（富集时间/min）	实样	文献
21	Cu(Ⅱ)	联（2-亚氨基-亚环戊基甲基）-二硫化物	开路	pH5 的缓冲液	0.1mol·L^{-1} KCl	−0.05	5×10^{-11},(30)	脲	21
22	Cu(Ⅱ)	螯合树脂	开路	pH7	0.2mol·L^{-1} KNO_3	−0.05	6×10^{-9},(30)	头发	22
23	Cu(Ⅱ)	弱酸性阳离子树脂	开路	pH>4	0.1mol·L^{-1} KNO_3	−0.24 (Ag/AgCl)	1μg·L^{-1},(5)	水	23
24	Cu(Ⅱ)	8-羟基喹啉连二硫醚	−0.05 V		乙酸盐缓冲液 (pH4.5)	−0.3	8×10^{-10}	岩石，矿物	24
25	Cu(Ⅱ)	邻羟苯亚甲基胺-2-巯苯酚	开路	0.01mol·L^{-1}乙酸盐缓冲液(pH3.8)	0.01mol·L^{-1}乙酸盐缓冲液(pH3.8)	−0.12	10^{-9},(2)	标准参考物	25
26	Cu(Ⅱ)	二苯乙醇酮肟	开路	氨性缓冲液(pH8.5)	0.015mol·L^{-1} HNO_3	+0.2	1μg·L^{-1},(5)	水	26
27	Cu(Ⅱ)	安息香肟	开路	氨性缓冲液(pH8.5)	0.015mol·L^{-1} HNO_3	+0.2	5×10^{-9},(10)	阳极泥	27
28	Cu(Ⅱ)	1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚	开路	乙酸盐缓冲液(pH5.0)	0.01mol·L^{-1}KCl	−0.15 (Ag/AgCl)	6×10^{-8}	精金矿	28
29	Cu(Ⅱ)	果胶酸	开路	乙酸盐缓冲液(pH4.5)	0.05mol·L^{-1} $NaClO_4$	±0.0 (Ag/AgCl)	1mg·L^{-1},(5)		29
30	Cu(Ⅱ)	泥煤	开路	0.05，乙酸盐缓冲液(pH5)	0.1mol·L^{-1} HCl	−0.02 (Ag/AgCl)	2×10^{-6},(20)		30
31	Cu(Ⅱ)	锂皂石	开路	0.001mol·L^{-1}KCl	0.05mol·L^{-1}KCl	−0.1 (Ag/AgCl)	7.0ng·ml^{-1},(1)	精金矿	31
32	Fe(Ⅱ)	Nafion/1，10-菲罗啉	开路	BR(pH4.5)①	BR(pH4.5)①	+0.83	10^{-8},(5)	水，微分脉冲伏安法	32
33	Fe(Ⅱ)	Nafion/2，2′-联吡啶	开路	BR(pH5.0)①	BR(pH5.0)①	+0.83	10^{-8},(3)	水，用微分脉冲伏安法测定	33
34	Fe(Ⅱ)	3-羟基-1-甲基-吡啶-4-酮	直接	0.05mol·L^{-1} Tris-HCl② (pH7.2)	0.05mol·L^{-1} Tris-HCl② (pH7.2)	+0.335	6μg·L^{-1}	水，用循环伏安法测定	34
35	Fe(Ⅲ)	2-甲基-3-羟基-4-吡啶-酮	直接		0.05mol·L^{-1} Tris-HCl② (pH7.2)	+0.41		水，用循环伏安法测定	35
36	Fe(Ⅲ)	聚乙酰氨基葡糖	直接		0.01mol·L^{-1} KCl + 3×10^{-4} EDTA (pH3)	−0.05 (Ag/AgCl)	5×10^{-8}	用微分脉冲伏安法	36
37	Hg(Ⅱ)	阳离子交换树脂	开路	0.05mol·L^{-1}HCl	0.05mol·L^{-1}HCl	±0.0	1μg·L^{-1},(5)	微分脉冲伏安法	37
38	Hg(Ⅱ)	弱酸性阳离子交换树脂	开路	0.1mol·L^{-1} HCl	0.1mol·L^{-1} HCl	+0.06 (Ag/AgCl)	25μg·L^{-1},(5)	药物，用微分脉冲伏安法	38
39	Hg(Ⅱ)	二苯打萨腙	开路	0.01mol·L^{-1} HNO_3	1mol·L^{-1} HCl + 1mol·L^{-1} CaCl	0.0	5×10^{-8},(5)	微分脉冲伏安法	39
40	Hg(Ⅱ)	二苯卡巴肼	直接		0.1mol·L^{-1} KSCN	−0.075	5×10^{-9}		39
41	Hg(Ⅱ)	2-巯基-4(3H)-喹唑啉酮	开路	0.005mol·L^{-1}HCl	0.1mol·L^{-1} HCl	+0.03	0.1μg·L^{-1},(15)	植物，污水，淤泥微分脉冲伏安法测定	40

续表

编号	分析对象	修饰剂	富集方法	富集介质	测试介质	$E_p^{③}$/V	检测限 c/mol·L^{-1}（富集时间/min）	实样	文献
42	Hg(Ⅱ)	3-(2-硫代亚苯基)-正丙基硅胶	开路	0.001mol·$L^{-1}HNO_3$	0.01mol·$L^{-1}KNO_3$	+0.288 (Ag/AgCl)	13μg·L^{-1},(5)		41
43	Hg(Ⅱ)	乙二醛二硫代打萨腙	直接		0.05mol·L^{-1} Tris-HCl②(pH7.2)	+0.17	20mg·L^{-1}		34
44	Hg(Ⅱ)	金雀花碱	开路				5×10^{-7},(20)		42
45	Hg(Ⅱ)	腐植酸	直接（或 −1.0 V）		1mol·$L^{-1}HCl$	+0.075	5×10^{-10},(0)		43
46	Mn(Ⅶ)	聚乙酰氨基葡糖	+0.9 V		0.01mol·L^{-1} $NaClO_4$ + $HClO_4$(pH4)	+0.62 (Ag/AgCl)	6×10^{-8},(3)		18
47	NO_2(Ⅰ)	聚乙酰氨基葡糖	+0.4 V		0.01mol·L^{-1} KCl + HCl (pH3.7)	+0.98 (Ag/AgCl)	3×10^{-8},(3)		18
48	Pb(Ⅱ)	螯合树脂	开路	CH_3COONH_4 (pH5)	0.1mol·L^{-1} HCl	−0.52	1.2μg·L^{-1},(10)	雨水，尿，线性扫描伏安法	44
49	Pb(Ⅱ)	弱酸性阳离子交换树脂	开路		0.1mol·L^{-1} HCl	−0.48 (Ag/AgCl)	1.1μg·L^{-1},(5)		23
50	Pb(Ⅱ)	藻酸	开路	0.05mol·$L^{-1}NaClO_4$	0.05mol·$L^{-1}NaClO_4$	−0.48 (Ag/AgCl)	1mg·L^{-1}		29
51	Pb(Ⅱ)	地衣	开路	磷酸盐缓冲液(pH6.3)	磷酸盐缓冲液(pH4.0)	−0.52			29
52	Pb(Ⅱ)	泥煤	开路	0.01mol·L^{-1} 磷酸盐，(pH5)	0.7mol·L^{-1} 磷酸盐，(pH6)	−0.52	2μg·L^{-1},(15)	水，微分脉冲伏安法	45
53	Pd(Ⅱ)	4-(戊氧基)-N-(p-卤代苯)-苯亚甲基亚胺-2-醇	开路		氨性缓冲液(pH10)		2×10^{-7},(30)	镍铜矿石，线性扫描伏安法	46
54	Sn(Ⅱ)	环庚三烯酚酮	−0.5 V		乙酸盐缓冲液(pH4.8)	−0.81 (Ag/AgCl)	0.2mg·L^{-1}		47
55	Tl(Ⅲ)	阳离子交换树脂	开路	0.001mol·$L^{-1}HCl$	0.001mol·L^{-1} HCl + 0.047mol·L^{-1} KCl	−0.86	20μg·L^{-1},(5)	飘尘，微分脉冲伏安法	44
56	Zn	弱酸性阳离子交换树脂	开路	0.1mol·L^{-1} HCl	0.1mol·L^{-1} HCl	−1.05 (Ag/AgCl)	7.1μg·L^{-1},(5)	水，微分脉冲伏安法	23

① BR：为 Britton Robinsion 缓冲液。

② Tris-HCl：为三（羟甲基）氨基甲烷与 HCl 的缓冲液。

③ Ag/AgCl：为银-氯化银参比电极；未注明的参比电极均为饱和甘汞电极（SCE）。

本表参考文献：

1 Gao Z，Xu Y，Wang G，Zhao Z. Anal Chim Acta，1990；229：213

2 Sugawara K，Tanaka S，Taga M. J Electroanal Chem，1991；304：249

3 Tanaka S，Yoshida H，Talanta，1989；36：1044

4 Yeom J S，Wan M S，Choi S N，et al. Bull Korean Chem Soc，1990；11：200

5 Wang J，Naser N，Darnall D，et al. Electroanalysis. 1992；4：71

6 Gao Z，Li P，Dong S. Anal Chim Acta，1990；232：367

7 Peng T，Shi Q，Lu R. J Appl Sci (Shanghai) A，1990；8：367

8 Peng T，Li H，Wang S. Analyst，1993；118：1321

9 Cai X., Kalcher K., Neuhold C. et al. Analyst, 1993; 118: 53

10 Kölbl G., Kalcher K, Voulgaropoulos A. Fresenius J. Anal. Chem. 1992; 342: 83

11 Talaber C, Kalcher K, Reber G, Sci Int. (Labore) 1992; 4: 347

12 王国顺，彭图治，王培筠等．分析试验室，1994；13(1)：54

13 彭图治，王国顺、朱沛林．应用化学，1992；9(2)：76

14 Cai X, Kalcher K, Mgee R J. Electroanalysis, 1993; 5: 413

15 Agraz R, Sevilla M T, Pinilla J M, et al. Electroanalysis, 1991; 3: 393

16 Gao Z, Wang G, Li P, et al. Anal Chem, 1991; 63: 953

17 Gao Z, Li P, Zhao Z. Fresenius J Anal Chem, 1991; 339: 137

18 Bai Z P, Nakamura T, Izutsu K. Anal Sci, 1990; 6: 443

19 Paniagua A R, Vazquez M D, Tascon M L, et al. Electroanalysis, 1993; 5: 155

20 Gao Z, Ivaska A Li P. Anal Sci, 1992; 8: 337

21 Won M S, Park, J H, Shim Y B. Electroanalysis, 1993; 5: 421

22 Qiao W, Lin Z, Wu M. Tongji Yihe Daxue Xuebao, 1991; 20: 240

23 Agraz R, Sevilla M T, Hernandez L. Anal Chim Acta, 1993; 273: 205

24 Sugawara K, Tanaka S, Taga M. Analyst, 1991; 116: 133

25 Sugawara K, Tanaka S, Taga M. Fresenius J Anal Chem, 1992; 342: 65

26 Zhang G, Fu C. Talanta, 1991; 38: 1481

27 Peng T, Tang Z, Wang G. Fenxi Huaxue, 1993; 21: 221

28 王国顺，彭图治，杨晓红等．冶金分析，1994；14(1)：8

29 Wang J, Taha Z, Naser N. Talanta, 1991; 38: 81

30 Wang J. Naser N, Darnall D et al. Electroanalysis, 1992; 4: 71

31 王国顺，彭图治等．分析测试学报，1993；12(6)：67

32 Gao Z, Wang G, Zhao Z. Anal Chim Acta, 1990; 241: 137

33 Gao Z, Li P, Zhao Z. Talanta, 1991; 38: 1177

34 Compagnone D, Bannister J V, Federici G. Sensors and Actualors B, 1992; 7: 549

35 Bai Z P, Nakamura T, Izutsu K. Electroanalysis, 1990; 2: 75

36 Cai X, Koleher K, Diewald W et al. Fresenius J Anal Chem, 1993; 345: 25

37 Labuda J. Plaskon V. Anal Chem Acta, 1990; 228: 259

38 Navratilova Z. Electroanalysis, 1991; 3: 799

39 Cai X, Kalcher K, Lintschinger J et al. Mikrochim Acta, 1993; 112: 135

40 Aleixo L M, Fatima M de, Souza B et al. Anal Chim Acta, 1993; 271: 143

41 Jeong E D, Won MS, Shim Y B. J Korean Chem Soc, 1991; 35: 545

42 Navratilova Z, Kula P. Electroanalysis, 1992; 4: 683

43 Sevilla Escribano M T, Rodriguez J, Pinilla J M et al. J Environ Anal Chem, 1989; 37: 107

44 Ramos J A, Bermejo E, Zapardiel A et al. Anal. Chim Acta, 1993; 273: 219

45 Zakieva D Z, Ulakhovich N A, Galyamedrinov Y G et al. J Anal Chem USSR, 1991; 46: 1524

46 Wang J, Tuzhi P. Li R et al. Anal Lett, 1989; 22: 719

47 Diewald W, Kalcher K, Neuhold C et al. Anal Chim Acta, 1993; 273: 237

表 11-10 化学修饰碳糊电极催化测定 H_2O_2 及无机阴离子

编号	分析对象	修 饰 剂	测 定 介 质	测定方法	峰电位[①]/V (参比电极)	检测限 c/mol·L^{-1}	参考文献
1	$[B_2(O_2)_2(OH)_4]^{2-}$	普鲁士蓝	0.05mol·L^{-1} HCl+0.025mol·L^{-1}KCl	直流伏安法	E_m: −0.4	O_2^{2-}: 1mg·L^{-1}	1
2	H_2O_2	Ru	0.05mol·L^{-1} 磷酸盐缓冲液 (pH7.4)	循环伏安法	E_{pa}: +0.8 (Ag/AgCl)		2

续表

编号	分析对象	修饰剂	测定介质	测定方法	峰电位[①]/V (参比电极)	检测限 c/mol·L^{-1}	参考文献
3	H_2O_2	Pt	0.05mol·L^{-1}磷酸盐缓冲液(pH7.4)	循环伏安法及流动注射分析法	E_{pa}:+0.62 E_{op}:+0.70 (Ag/AgCl)	5×10^{-6} (安培法, +0.8V)	
4	H_2O_2	Pd	0.05mol·L^{-1}磷酸盐缓冲液(pH7.4)	循环伏安法	E_{pa}:+0.9 (Ag/AgCl)		
5	H_2O_2	普鲁士蓝	0.05mol·L^{-1} HCl+0.025mol·L^{-1}KCl	直流伏安法	E_m:−0.4	1mg·L^{-1}	1
6	H_2O_2	Co(Ⅰ,Ⅱ)的氧化物	0.1mol·L^{-1} NaOH	流动注射分析	E_{op}:+0.4 (氧化峰) E_{op}:−0.3 (还原峰) (Ag/AgCl)		3
7	H_2O_2	泥炭/[Ru(NH$_3$)$_6$]$^{3+}$	0.05mol·L^{-1}磷酸盐缓冲液(pH6.0)	循环伏安法	E_{pc}:−0.28 (Ag/AgCl)		4
8	H_2O_2	辣根过氧化酶	0.05mol·L^{-1}磷酸盐缓冲溶液(pH7.4)	计时电流法	E_{op}:−0.2 (Ag/AgCl)	6×10^{-7} (开路富集)	5
9	H_2O_2	辣根	0.05mol·L^{-1}磷酸盐缓冲液(pH7.4)	流动注射分析	E_{op}:−0.2 (Ag/AgCl)	4×10^{-5}	6
10	H_2O_2	凤利组织	0.1mol·L^{-1}磷酸盐缓冲液-0.001mol·L^{-1}邻亚苯二胺(pH7.4)	流动注射分析	E_{op}:−0.2 (Ag/AgCl)		7
11	H_2O_2	甘蓝/二茂铁	pH=5.0~7.4	安培法	E_{op}:−0.2 (Ag/AgCl)	8.4×10^{-6}	8
12	Mn(Ⅱ)	辣根过氧化酶/1,2-β-萘醌/渗析膜	0.1mol·L^{-1}磷酸钠盐(pH7.0)	安培法	E_{op}: 0.1, (Ag/AgCl)		9
13	N_2H_4	Pd	0.05mol·L^{-1}磷酸盐缓冲液(pH7.4)	循环伏安法	E_{pa}:−0.16 (Ag/AgCl)		2
14	N_2H_4	Pt	0.05mol·L^{-1}磷酸盐缓冲液(pH7.4)	流动注射分析法,安培法	E_{op}:+0.4 E_{op}:+0.3 (Ag/AgCl)	2.0×10^{-6}	2
15	NO_2^-	[Ru(bpy)$_2$(PVP)$_{10}$Cl]Cl[②]	0.1mol·L^{-1} NaNO$_3$	流动注射分析法	E_{op}:+0.8 (Ag/AgCl)	3×10^{-8}	10
16	SO_3^{2-}	Fe(Ⅱ)/5-氨基-1,10-菲罗啉-乙二醛	0.1mol·L^{-1} H$_2$SO$_4$	循环伏安法,流动注射分析法	E_{pa}:+0.54 E_{op}:+0.95 (Ag/AgCl)	3×10^{-6}	11
17	SO_2,SO_3^{2-}	亚硫酸氧化酶/[Fe(CN)$_6$]$^{3-}$(固化或载体)	0.05mol·L^{-1} KCl+0.01mol·L^{-1}磷酸盐缓冲液(pH7.5)	流动注射分析	E_{op}:+0.6 (Ag/AgCl)	10^{-6}	12
18	$S_2O_8^{2-}$	钌紫(rutheniun-purple)	0.01mol·L^{-1} HCl	直流伏安法	E_m:−0.35	O_2^{2-}: 1mg·L^{-1}	13
	$S_2O_8^{2-}$	钌紫-阴离子交换树脂	0.01mol·L^{-1} HCl	直流伏安法,开路富集	E_m:−0.4	O_2^{2-}: 50μg·L^{-1}	

① E_{pa}——阳极峰电位；E_{pc}——阴极峰电位；E_m——测量电位；E_{op}——操作电位；参比电极未注的为饱和甘汞电极(SCE)。

② bpy——2，2′-联吡啶；PVP——聚-4-乙烯吡啶。

本表参考文献：

1 Boyer A et al，Electroanalysis，1990；2：155

2 Wang J, Naser N, Angnes L et al. Anal Chem, 1992; 64: 1285
3 Mannino S. Cosio M S. Ratli S. Electroanalysis, 1993; 5, 145
4 Wang J etal. Electroanalysis, 1992; 4: 71
5 Wang J etal. Electroanalysis, 1992; 4: 777
6 Wang J etal. Anal Lett, 1992; 25: 999
7 Lin M S etal. Electroanalysis, 1990; 2: 511
8 Chen L etal. Anal Lett, 1991; 24: 1
9 Smit M H etal. Anal Chem, 1992; 64: 245
10 O'shea T J etal. Takanta, 1992; 39: 443
11 Sun G etal. Anal Chim Acta, 1991; 242: 233
12 Nader P A etal. J Electroanal Chem, 1990; 284, 323
13 Weibenbacker M etal Fresenius J. Anal. Chem, 1992; 344: 87

表 11-11 碳糊及其化学修饰电极测定有机物

编号	分析对象	修饰剂	测定介质	外加电位/V (参比电极)	线性范围 c/mol·L^{-1} (检测限 c/mol·L^{-1})	实样	文献
1	吩噻嗪	—	2mol·L^{-1} H_2SO_4-甲醇	>+0.3			1
2	雌性激素	—	磷酸盐缓冲液-乙腈(pH3)	+0.45	(0～125)ng		2
3	维生素 K_1	—	乙酸盐缓冲液-乙醇	—	(450ng·ml^{-1})	血浆,用吸附溶出伏安法测定	3
4	芳香族化合物	—	BR(pH5)	+0.73(SCE)	$(0.6～4)\times10^{-6}$	食品,用吸附溶出伏安法测定	4
5	1-苯基-2-丙胺	—	磷酸盐-醋酸盐缓冲液(pH7)	>+1.0(SCE)	$(0.01～0.1)\times10^{-3}$		5
6	5-(氨基硫酰)-4-氯-*N*-(2,6 甲苯)-2-羟基苯甲酰胺	—	磷酸盐缓冲液(pH2.5)	+1.1(SCE)	$(0.5～3.0)\times10^{-6}$, (7.0×10^{-8})	尿,片剂药物,用微分脉冲伏安法测定	6
7	3-(正丁胺)-4-苯氧基-5-氨基硫酰苯甲酸	—	磷酸盐缓冲液(pH2.5)	+0.87(SCE)	3×10^{-6}, (4×10^{-7})	尿,药物,用微分脉冲伏安法测定	7
8	海洛因	—	BR(pH6)	>+1.0 (Ag/AgCl)	$(1～1000)\times10^{-6}$	违禁服药者,用线性扫描伏安法测定	8
9	吲哚	—	BR(pH5)	+0.9(SCE)	$(0.1～8)\times10^{-6}$	血清,用吸附溶出伏安法测定	9
10	色氨酸	—	BR(pH5)	+0.8(SCE)	$(2.0～8.0)\times10^{-5}$		10
11	鸟嘌呤	—	磷酸盐缓冲液(pH5)	+0.75(SCE)	$(0.1～1.0)\times10^{-5}$, (10^{-6})	DNA 样品,微分脉冲伏安法测定	11
12	5-氯-*N*(4,5-二氢 1*H*-咪唑基-2)-2,1,3-苯并噻二唑-4-胺	—	磷酸盐缓冲液-甲醇(pH10)	+0.71(SCE)	$(2.0～10)\times10^{-5}$ (1.0×10^{-5})		12
13	曲米帕明 (Trimipramine)	—	BR(pH5)	+0.89(SCE)	$(2～1000)\times10^{-9}$ (0.1×10^{-9})		13
14	吩噻嗪	—	BR(pH9.4)	+0.5(Ag/AgCl)	(0.02～1)μg·ml^{-1} (5×10^{-9})		14

续表

编号	分析对象	修饰剂	测定介质	外加电位/V（参比电极）	线性范围 c/mol·L^{-1}（检测限 c/mol·L^{-1}）	实样	文献
15	普罗麦嗪(Promethazine)	硬脂酸,磷脂	磷酸盐缓冲液(pH9)	+0.6(SCE)	$(0.01\sim1)\times10^{-6}$, (1×10^{-9})	尿,血清	15
		脂肪酸,月桂酸	磷酸盐缓冲液(pH9)	+0.57(SCE)	$0.1\times10^{-9}\sim10^{-6}$, (0.1×10^{-9})	血清	16
16	马尔希罗姆霉素(Marcellomycin)	磷脂	磷酸盐缓冲液(pH7)	+0.45 (SCE)	$(0.01\sim6)\times10^{-6}$ (10×10^{-9})	尿	17
17	4-羟基-2-甲基-N-2-吡啶-2H-1,2-苯并噻嗪-3-羧基酰胺	脂肪酸	磷酸盐缓冲液(pH5.1)	+0.5 (SCE)	$(0.1\sim10)\times10^{-6}$		18
18	叶酸	脂肪酸	磷酸盐缓冲液(pH3.2)	+1.05 (SCE)	$(5\times10^{-9}\sim10\times10^{-6})$ (5×10^{-9})		19
19	曲米帕明(Trimipramine)	脂肪酸	磷酸盐缓冲液(pH9)	+0.78 (SCE)	$(0.1\sim10)\times10^{-6}$	尿	20
20	4-羟基-2-甲基-N-2-吡啶-2H-1,2-苯并噻嗪-3-羧基酰胺	表面活性剂	胶束溶液	+0.6 (SCE)			21
21	维生素 B_6	十八烷基胺(ODA)	$NaClO_4$	+0.52 (Ag/AgCl)	$(0.1\sim200)\times10^{-6}$		22
22	甲基-1-(丁胺羰基)-1H-苯并咪唑基-2-氨基甲酸酯	聚硅氧烷	BR (pH7)	+0.72 (SCE)	(10～40) ng·ml^{-1}	水	23
23	对硫磷(1605农药)	C18	BR (pH2)	−0.85 (SCE)	(1～26) ng·ml^{-1} (1ng·ml^{-1})	水	24
24	1,3,6,7,8,9-六氢-5-苯基-2H-[1]-苯并噻吩并[2,3]-1,4-二氮杂草-2-酮	C18	磷酸盐缓冲液(pH3)	+0.49 (SCE)	(0.5～5) μg·ml^{-1}	尿	25
25	百草枯(农药)(Paraquat)	大孔吸附树脂	磷酸盐缓冲液(pH7)	−0.7 (Ag/AgCl)	(0.1～1) μg·ml^{-1} (0.1μg·ml^{-1})	水	26
26	乙基-2-(1-二氮杂萘基)联氨羧酸酯	硅酸盐	KNO_3 (pH1.7)	+0.9 (Ag/AgCl)	$(0.05\sim5)\times10^{-6}$	尿	27
27	半胱氨酸	Co(Ⅰ)-环己烷基丁酸酯	乙酸盐缓冲液	−0.25 (SCE)	$(0.005\sim60)\times10^{-6}$ (0.2×10^{-9})		28
	半胱氨酸	—	Cu(Ⅰ)-HCl (1.5×10^{-5}mol·L^{-1}, pH3.0)	E_p: +0.26 (Ag/AgCl)	(0.5～2.0) mg·L^{-1} (0.01mg·L^{-1})	氨基酸注射液	30
28	组氨酸	Co(Ⅰ)-环己烷丁酸酯	硼酸盐缓冲液(pH4.0)	E_p: −0.06 (SCE)	$(0.5\sim1.0)\times10^{-6}$ (0.3×10^{-6})		29
	组氨酸		乙酸盐缓冲液(pH4.1)	E_p: −0.45 (Ag/AgCl)	(4.0～20) μg·ml^{-1} (1.0μg·ml^{-1})	氨基酸注射液	31
29	色氨酸	蒙脱石	0.001mol·L^{-1}KCl-HCl (pH2.0)	E_p: +0.75 (Ag/AgCl)	(2.0～10.0) μg·ml^{-1} (70ng·ml^{-1})	氨基酸注射液	32
30	酪氨酸	蒙脱石	0.001mol·L^{-1}KCl-HCl (pH2.0)	E_p: +0.85 (Ag/AgCl)	(0.5～2.5) μg·ml^{-1} (63ng·ml^{-1})	氨基酸注射液	33

续表

编号	分析对象	修饰剂	测定介质	外加电位/V（参比电极）	线性范围 c/mol·L^{-1}（检测限 c/mol·L^{-1}）	实样	文献
31	苯酚	蒙脱石	乙酸盐缓冲液(pH3.6)	E_p:+0.90 (Ag/AgCl)	(0.1～1.0) μg·ml^{-1} (40ng·ml^{-1})	饮料,废水	34
32	磺胺类药物	蒙脱石	0.01mol·L^{-1} KCl-HCl(pH2.0)	磺胺 E_p:+1.01	(10.0～50.0) μg·ml^{-1}	片剂磺胺药	35
				磺胺脒 E_p:+0.93	(4.0～20.0) μg·ml^{-1}		
				磺胺二甲嘧啶 E_p:+0.99	(2.0～10.0) μg·ml^{-1}		

本表参考文献：

1 Švancara I, Vytras K, Renger F, et al. Electrochim Acta 1992; 37: 1355
2 Wangsa J, Danielson N D. J. Chromatogr, 1990; 514: 171
3 Hart J P, Wring S A. Anal Proc, 1991; 28: 4
4 Gookeas E G, Efstathiou C E. Analyst, 1992; 117: 1329
5 Squella J A, Cassels B K, Arata M et al. Talanta, 1993; 40: 1379
6 Legorburu M J, Alonso R M, Jimenez. R M. Bioelectrochem Bioenerg, 1993; 32: 57
7 Legorburu M J, Alonso R M, Jimenez R M. Etectroanalysis, 1993; 5: 333
8 Barreira Rodriguez J R, Cabal Diaz V, Costa Garcia A, et al. Analyst, 1990; 115: 209
9 Zoulis N E, Nikolelis D P, Efstathiou C E. Analyst, 1990; 115: 291
10 O'Dea P, Costa Garcia A, Miranda Qrdieres A J, et al. Electroanalysis, 1991; 3: 337
11 Gilmartin M A T, Hart J. Analyst, 1992; 117: 1613
12 Kauffmann J M, Ruiz B L, Gotor M, F et al. J Pharm Biomed Anal, 1992; 10: 763
13 Ortiz M C. Arcos J, Juarros J V et al. Anal Chem, 1993; 65: 678
14 Peng T Z, Yang Z P, Lu R S. Yaoxue Xuebao, 1990; 25: 277
15 Khodari M, Kauffmann J-M, Patriarche G J et al. Electroanalysis, 1989; 1: 501
16 Khodari M, Kauffmann J-M, Patriarche G J et al. J Phann Biomed Anal. 1989; 7: 1491
17 Chastel O, Kauffmann J-M, Patriarche G. J et al. Talanta, 1990; 37: 213
18 Abo El-Maali N, Hassan R M. Bioelectrochem Bioenerg, 1990; 24: 155
19 Abo El-Maali N. Bioelectrochem Bioenerg, 1992; 27: 465
20 Khodari M. Electroanalysis, 1993; 5: 521
21 Acuna J A, Fuente C dela, Vazquez MD et al. Talanta, 1993; 40: 1637
22 Egashira N, Aragaki S, Iwanaga H, et al. Anal Sci, 1991; 7: 691
23 Hernandez P, Garcia S, Hernandez L. Anal Chim Acta, 1992; 259: 325
24 Hernandez L, Hernandez P, Vicente J. Fresenius J Anal Chem, 1993; 418: 1
25 Hernandez P, Lorenzo E, Cerrada J et al. Fresenius J Anal Chem, 1992; 342: 429
26 Alvarez E, Teresa Sevilla M, Pinilla J M et al. Anal Chim Acta, 1992; 260: 19
27 Barrio R J, Gomez de Balugera Z, Aranzazu Goicolea M. Anal Chim Acta, 1993; 273: 93
28 Sugawara K, Tanaka S, Taga M. Bioelectrochem Bioenerg, 1991; 26: 469
29 Sugawara K, Tanaka S, Taga M. Bioelectrochem Bioenerg, 1993; 31: 229
30 王国顺，彭图治，沈报恩．分析化学，1996；24(61)：1360
31 王国顺，彭图治，沈报恩等．分析化学，1995；23(6)：703
32 王国顺，彭图治，沈报恩等．分析化学，1993；21(7)：779
33 王国顺，彭图治，沈报恩等．分析化学，1994；22(6)：590
34 王国顺，彭图治，朱沛林．分析化学，1993；21(6)：672
35 王国顺，彭图治，沈报恩等．化学传感器，1995；15(2)：105

三、微 电 极

微电极的直径一般为微米级甚致更小。从微电极的几何形状来看，有半球形、圆盘、柱形、环状及一簇或组合式微电极。所用材料有碳纤维、贵金属丝、铂及有机导体。现已制成碳纤维微电极[9]、碳糊微电极、银微电极、金微电极、铂微电极及有机导体微电极[10,11]。其制备方法如下：

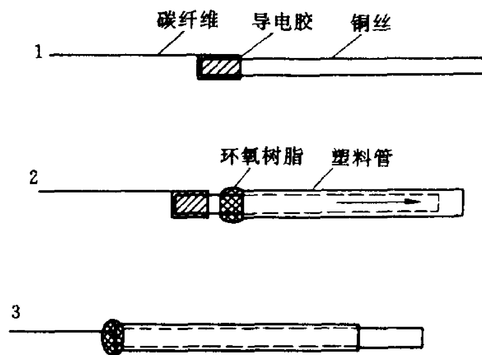


图 11-12　碳纤维微电极的制备示意图

1—将碳纤维用导电胶粘在导线（铜、银、铂丝）上；
2—把粘有碳纤维的铜丝拉入塑料管，用环氧树脂封口；
3—把制好的碳纤维微电极放置，使环氧树脂固化

（1）嵌镶法　将制备微电极的材料用导电胶粘在导线上。干燥后拉入塑料管用环氧树脂封好，固化后再使用。用类似方法，也可将制作材料穿入微玻璃管用导电胶固定导线。用此方法可制备单根或多根组合式微柱电极（见图 11-12，图 11-13，图 11-14），如果将微丝剪去并把表面抛光即成微圆盘电极。

（2）喷涂法　在洁净的薄玻片或 Si/SiO_2 表面涂或沉积上金属、一端磨平抛光，另一端用导线引出即成微线型电极。如果将它们相向粘合，即成双线型组合微电极。

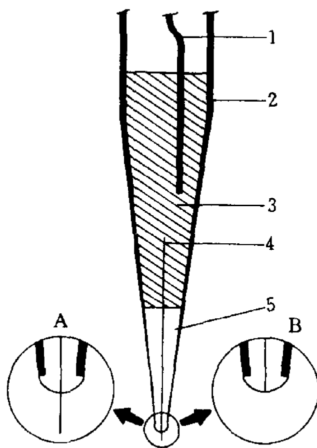


图 11-13　单根碳纤维电极

A. 微柱；B. 微盘

1—银丝或铜丝；2—玻璃管或聚四氟乙烯管；
3—导电胶；4—碳纤维；5—聚丙烯氰胶

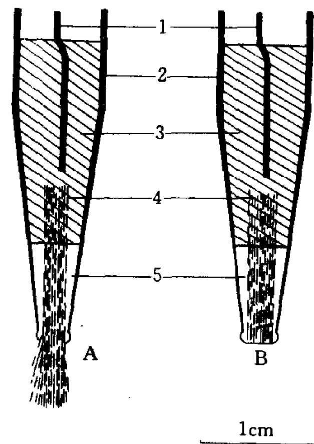


图 11-14　一簇碳纤维电极

A. 多根微柱型；B. 多微盘电极

1—银丝或铜丝；2—玻璃管或聚四氟乙烯管；
3—导电胶；4—碳纤维；5—聚丙烯腈胶

（3）光刻法　在涂有金属层的玻璃片或 Si/SiO_2 表面，涂上正性抗蚀剂，贴上所需电极形状的掩模版。以紫外光照射模版。经 NaOH 和丙酮处理，可制成所需的微电极。

（4）多孔薄层修饰法　在常规电极表面饰以高分子有机导体，可制成微电极。

四、膜 电 极

膜电极是基于导电膜作为电极材料，其膜的厚度一般(5～25)μm，它主要用于薄层电池，在光谱电化学及液相色谱中有广泛的应用。现已制得金膜电极、铂膜电极、碳膜电极及Cr、Ti、Ti/W、W、Ta、Nd、SnO_2、ZnO、TiO_2 等膜电极[4]。其制备方法因材料不同而不同，主要方法见表11-12。

表 11-12 膜电极的制备方法

编号	制备方法	应用材料	制备方法摘要	文献
1	真空蒸发	金属，碳，某些半导体	真空蒸发，方法简单，对于低熔点金属是最好的方法	1，2
2	直接喷镀	金属，某些半导体及绝缘体（活性喷涂）	各种导体用真空直接喷镀是最好，对高熔点材料比蒸气蒸发要好，粘附性也好，但表面粗糙；在氧气或其他活性气体存在下，金属活性喷镀能沉积在某些绝缘体上	3
3	射频喷镀	金属、半导体和绝缘体	射频振动分解空间电荷，这样为抑制绝缘体的直接喷镀沉积	4
4	应用液体膜	金属，碳/石墨，半导体绝缘体	用电镀、自旋涂膜等方法，使典型的有机金属树脂盐沉积，然后在熔炉内加热、烘干时，最后还原为金属；碳/石墨在挥发过程中能被分散开，蒸发成一导电膜；其底物必须能承受加热的温度	5，6
5	屏幕印刷 (Screen Printing)	金属，碳/石墨，半导体，绝缘体	应用液体溶液或悬浮液经过合适的网筛屏幕隐线制成模版，然后按《4》的方法制得所需要的电极	7，8
6	化学蒸发沉积	金属，热解碳，半导体，绝缘体	把试剂喷洒到热的底物上，在底物上发生化学反应形成膜	9
7	形成微光刻模版	全部材料，正性抗蚀剂，负性抗蚀剂	通常产品的型式有组合电极或复合电极或电解池模型；用模具经光刻胶模版沉积成膜或是用光刻胶固定膜面积，然后溶出	10

本表参考文献：

1 Yokoyama K, Tamiya E and Karube I. Electroanalysis, 1991; 3: 469

2 Goss C A, Charych D H and Majda M. Anal Chem, 1991; 63: 85

3 Josowicz M, Janata J and Levy M. J Electrochem Soc, 1988; 135: 112

4 Samuelsson M, Armgarth M and Nvlander C. Anal Chem, 1991; 63: 931

5 Xing X, Tan T Shao M and Liu C C. Electroanalysis, 1992; 4: 191

6 Wring S A, Hart J P and Bird B J. Electroanalysis, 1992; 4: 299

7 Wang J and Tian B. Anal Chem, 1992; 64: 1706

8 Bartlett P N and Birkin P R. Anal Chem, 1993; 65: 1118

9 Hardee K L and Bord A J. J Electrochem Soc, 1976; 123: 1024

10 Horiuchi T, Niwa O and Tabei H Anal Chem, 1994; 66: 1224

五、化学修饰电极

化学修饰电极是指在导体或半导体材料制作的电极表面上涂敷具有选择性的单分子、多分子、离子或聚合物的薄膜，借 Faraday（电荷传输）反应或界面电位差（非净电荷传输），而呈现出此修饰薄膜的化学、电化学以及光学的性质[8]。作为化学修饰电极的基底材料主要是炭（包括石墨、热解石墨和玻炭）、贵金属及半导体等。在采用任何方法进行修饰之前，对所用固体电极必须经过表面的清洁处理。

1. 固体电极表面的清洁处理

（1）物理处理　固体电极表面的第一步处理是进行机械研磨，抛光至镜面程度。特别当电极表面上存在惰化层和很强的吸附层时，必须用机械或加热的方法处理。加热处理一般在

真空（133.32Pa）中加热至500℃，保持一定时间。通常用于抛光电极的材料有金刚砂、CeO_2、ZrO_2、MgO和α-Al_2O_3粉及其抛光液。抛光时总是按抛光剂粒度降低的顺序进行，如用α-Al_2O_3粉按1.0，0.5，0.25，0.05μm粒度顺序在平板玻璃上或抛光布上进行，抛光效果很好。每次抛光后先洗去表面污物，再移入超声波水浴中清洗，每次（2～3）min，重复数次，直至洗干净。然后再用乙醇、丙酮、稀酸和水彻底清洗，以保证能获得一个平滑光洁的、新鲜的电极表面。等离子体和激光技术也被用来清洁电极表面。用等离子体处理电极，主要与发生放电的周围气氛有关，若处在氧气和氨气中，则分别得到含氧和含氨基团。用激光辐射处理铂和碳电极时可直接在试液中进行，改变激光强度和处理时间，可除去表面的吸附物和惰化层，增强电极活性促使许多反应加速[17]。

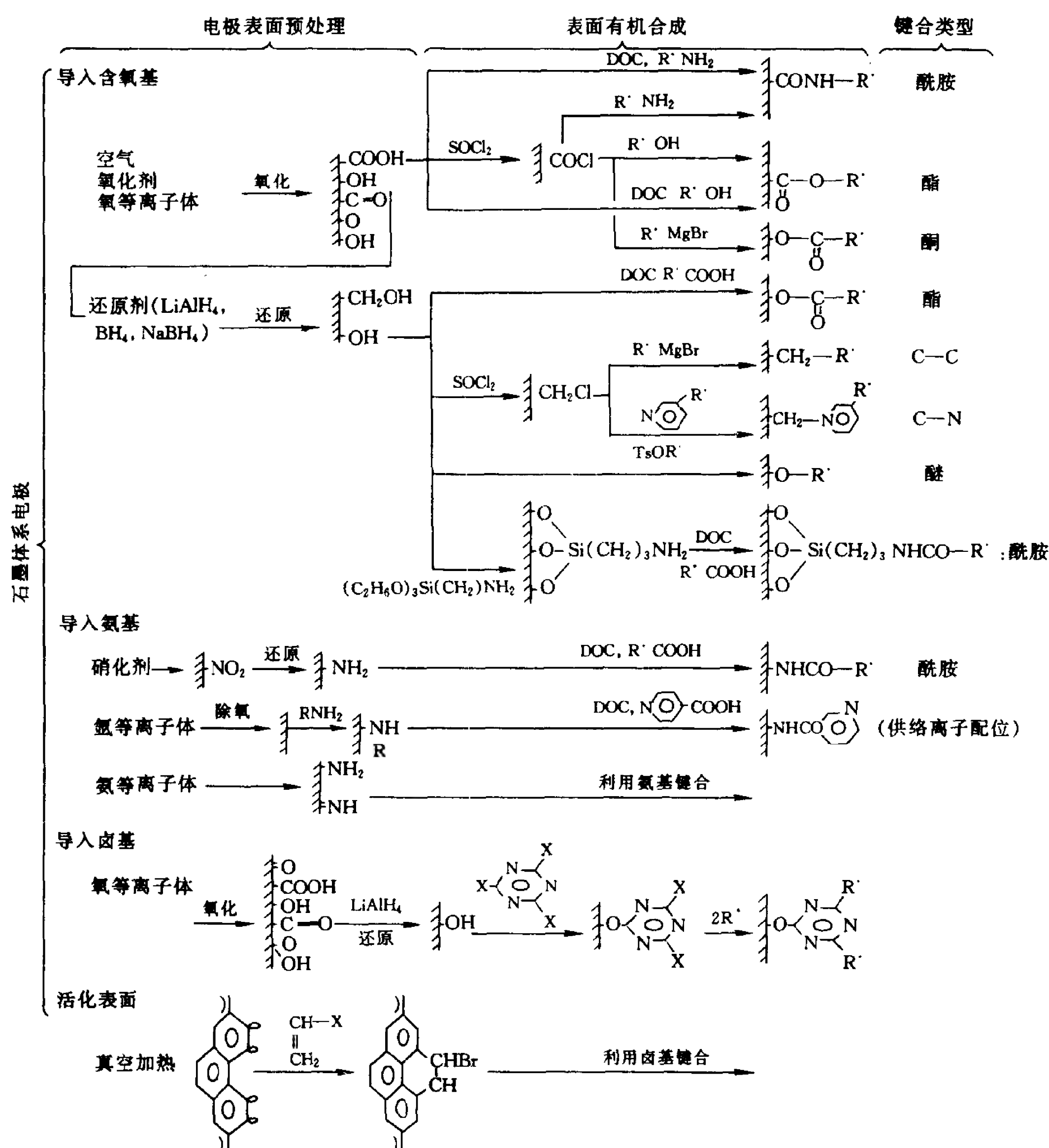


图11-15　石墨体系电极的化学修饰过程



（2）化学处理　固体电极经抛光处理后，接着进行化学清洗。选择合适的有机溶剂及不同酸度的溶液进行清洗，可消除电极表面吸附性杂质及惰化层。如在清除空气的 HCl 溶液中，稍负于 SCE 电位下极化处理数秒钟，能清除玻碳电极表面的含氧基团[17]。

（3）电化学处理[10]　这是最常用来清洁、活化电极表面的手段。可直接在试液中进行，选择合适的溶液，可用恒电位、恒电流或循环电位扫描下极化。根据试验要求设定处理条件，主要是扫描电位范围、试液组成、pH 值等条件。选择合适的条件，可获得氧化的、还原的或干净的电极表面。碳电极在高的正电位或高的阳极电流下氧化时，表面上会产生许多含氧基。对铂电极的处理，即先进行阳极极化，然后浸入新配制的冷王水中除去氧化层，水洗净再进行阴极极化，最后电位保持在零伏处，除去吸附的氢。

2. 化学修饰电极的制备

（1）共价键合法　一般分两步进行，第一步电极表面预处理，引入必要的键合基团。第二步进行表面有机合成，通过键合反应把预定功能团接着在电极表面。图 11-15 是石墨体系电极的化学修饰过程。图 11-16 是金属、金属化合物及半导体电极的化学修饰过程[5]。

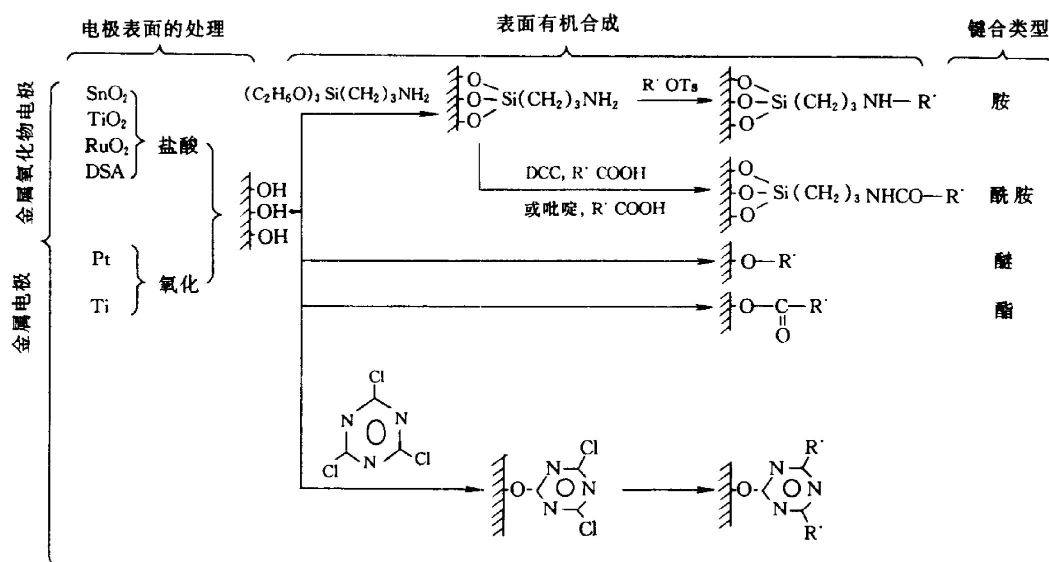


图 11-16　金属及金属氧化物半导体电极的化学修饰过程

DCC，TsOR'，R' 同图 11-15

（2）吸附法　当电极浸到溶液中时就发生了吸附，这是固体/溶液界面的一种自然现象。可利用它改变电极表面微结构。如铂电极表面吸附各类烯烃化合物，用以结合多种氧化还原体。SA 膜法（Self-Assembling，分子自组膜）是基于分子自组作用，在固/液界面上物质自然地“自组”成高度有序单分子层的方法。目前能用 SA 膜法获得单分子层膜的，在金电极表面有硫醇、二硫化物和硫化物，在金属氧化膜上有脂肪酸，在铂表面有异腈，在二氧化硅表面有硅烷等[8]。一般来讲，只要碳电极表面用氧等离子体处理，浸入伯胺和仲胺溶液中，就能得到强吸附的化学修饰电极。核酸、蛋白质和生物碱类在很低的浓度下也能强吸附在碳电极上。Easterman Kodak-AQ 膜是一种聚磺酸酯阳离子交换剂、AQ 溶液能牢固地粘在许多基底电极

上，在非水溶液中具有很好的离子交换能力[18]。

（3）聚合物薄膜法　聚合物薄膜法是多分子层修饰电极，它与单分子层修饰电极相比，具有三维空间结构的特征，可提供许多能利用的势场，其活性基团的浓度高，电化学响应信号大，具有较强的化学、机械和电化学稳定性。膜的制备，有从聚合物出发和单体出发两种制备方法。由聚合物出发制备膜，是将聚合物溶于低沸点的溶剂中，把基底电极浸入稀的聚合物溶液一定时间，靠吸附自然地形成膜；或滴数滴（或数微升）聚合物稀溶液于电极表面上，使其挥发成膜；还可把聚合物稀溶液滴加到旋转圆盘电极表面上、此时多余的溶液被抛出，留下部分在电极表面干燥成膜。由单体制备膜，可用电化学聚合。有机物在电极反应中常有活泼的自由基离子中间体产生而引发聚合反应。能用电化学引发聚合的单体有含乙烯基、羟基和氨基的芳香化合物，杂环、稠环、多核碳氢化合物以及冠醚类。所生成的膜，有的导电，有的对基质和支持电解质为渗透性。导电聚合物薄膜是将单体（吡咯、噻吩、苯胺等）加到支持电解质溶液中，用恒电流、恒电位或循环伏安法进行电解，由氧化引发生成导电性聚合物薄膜。在聚合过程中伴随离子掺杂，改变聚合条件，可获不同性质不同厚度的薄膜。影响电化学聚合的因素有单体浓度、溶剂、支持电解质、温度和电解池气氛等[19]。

（4）组合法　此法是将化学修饰剂与电极材料简单的组合起来制成组合修饰电极。如化学修饰碳糊电极就是（参见本节碳糊电极）。有关化学修饰电极的其他制备方法见文献［5］。

3．电极修饰材料

（1）无机化合物　作为电极修饰材料的无机物有如下几类。

① 多核过渡金属氰化物 。该类化合物基本分子式为 $M_k^A\,[M^B\,(CN\,)_6]_L$，M^A 和 M^B是具有不同氧化态的过渡金属。

② 粘土类。在自然界中有多种类型，如蒙脱石、高岭土、沸石和叶蜡石等具有层状和孔状特征结构和离子交换性质，并具高的热稳定性和化学稳定性，是一类较好的电极表面修饰剂。

③ 多酸化合物。是指在元素周期表ⅤB组（V，Nb，Ta）和ⅥB组（Cr，Mo，W）元素的氧化物，可经历缩合反应形成同多酸和杂多酸可与有机物混合通过电聚合获得多酸化合物聚合薄膜。

（2）有机化合物　具有脂肪疏水端和亲水基团的双亲分子，如硫醇、二硫醇、脂肪酸和膦酸等，物质可在电极表面吸附，形成单分子层或几个单分子层的修饰薄膜。

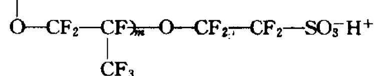
（3）高分子聚合物　聚合物膜通常可分为惰性薄膜、电活性聚合物薄膜、离子交换聚合薄膜和导电聚合物薄膜。常用的惰性薄膜有醋酸纤维素脂膜和聚四氟乙烯膜，它们具有选择性渗透功能。电活性聚合物膜的特点是聚合物骨架上含有氧化还原中心，如有机染料聚合物、卟啉类聚合物等。离子交换聚合物及电化学聚合法生成的导电聚合物薄膜见表 11-13。

（4）生物高分子材料　在这类材料中有蚕丝丝素（聚氨基酸膜）和壳聚糖等。丝素是十八种氨基酸残基组成的天然线性蛋白质，丝素肽链上具有－NH_4^+ 基的碱性氨基酸，如精氨酸、赖氨酸、组氨酸等。侧链上具有—COO^-基的酸性氨基酸，如谷氨酸、天门冬氨酸等。因此丝素膜是一种具有两性荷电效应及两性离子交换基的聚氨基酸膜[20]。壳聚糖是由甲壳素经脱乙酰化反应而得到的一种生物高分子。其结构和纤维素很相似，只是第二位的羟基被氨基取代，是一种天然的优良制膜材料。

表 11-13 导电聚合物薄膜及离子交换聚合物薄膜

分子式单元	聚合物名称	分子式单元	聚合物名称
$\leftarrow C=C \rightarrow$	聚乙烯	N R	聚(*N*-取代吡咯)
$\leftarrow SN \rightarrow$	聚噻唑	N CH_3 N CH_3	聚(双-(2,5-*N*-甲基吡咯)乙烯撑)
	聚对亚苯	N H N H	聚(苯并双吡咯)
X	对取代聚对亚苯	S	聚噻吩
	聚薁	R^1 R^2 S	聚(3,4-单或取代噻吩)
	聚萘	S S S	聚(双噻嗯并噻吩)
	聚蒽	S	聚(萘酚[2,3-*c*]噻吩)
	聚芘	S	聚(苯并[*b*]噻吩)
S N H	聚噻吩吲哚	S X	聚(2-取代噻吩)
NH	聚苯胺	R_1 R_2	聚芴
NR	聚(*N*-取代苯胺)	O	聚双苯并呋喃
R N R H	聚(*N*,*N*-双取代苯胺)	六烷氧基苯并(9,10)菲 六烷氧基苯并[9,10]菲	聚双苯冠醚
N	聚(1-萘胺)	N H	聚咔唑
H N H N	聚(联萘胺)	N R	聚(*N*-取代咔唑)
N H	聚吡咯	S N $\leftarrow CHCH_2 \rightarrow$	聚(*N*-乙烯基-硫茚-吲哚)
$\leftarrow C—C \rightarrow$ N	聚吡啶(PVP)	$\leftarrow CF—CF_2 \rightarrow_y$ O～～$CF_2—SO_3^-H^+$	Nafion①
聚磺酸酯阳离子交换剂	Easterman Kodak-AQ 膜	N N SO_3H^+	1-磺酸基吡咯与吡咯共聚物
C_2H_5COOH N H	聚吡咯衍生物		

① Nafion 为一种全氟化合物，其分子式可表示为：$\leftarrow CF_2—CF_2 \rightarrow_x \leftarrow CF—CF_2 \rightarrow_y$



4. 化学修饰电极在分析测试中的应用

化学修饰电极用于分析的基本要求是制做简单与重现性好，原材料廉价；化学性能、机械性能良好；在可用电位范围内是电化学惰性的；基体成分不产生讯号，不干扰测定；具有高选择性、高灵敏度、高容量；在较宽的浓度范围内，修饰剂对被测物的活性不变，有较宽的线性范围和较低的背景电流。

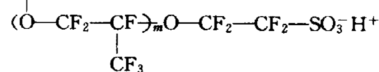
表 11-14 化学修饰电极在分析测试中的应用

被测金属	电极	修饰剂	文献	被测金属	电极	修饰剂	文献
Al	石墨	1,2-二羟基蒽醌	1	Ag	碳棒	聚丙烯酰胺肟	35
Ca	微玻碳	安替比林偶氮Ⅱ	2	Cu	碳糊	Dowex 50W-X8④	36
Fe	玻碳	Nafion①	3	Cd	碳糊	Dowex 50W-X8	37
Fe,Cu	微铂	PVP②，二茂铁，浴铜灵	2	Ag	碳糊	沸石	38
Fe	铂	脲苷酸		Au	碳糊	Amberlite LA2⑤	39
Fe	石墨	PVP，红菲咯啉	4	Au	铂	PVP	40
Fe,Co	碳糊	Nafion，1，10-菲咯啉	5	Hg	碳糊	沸石	41
Co	碳糊	Nafion，2，2′-联吡啶	6	$Ru(NH_3)_6^{3+}$	玻碳	Nafion	42
Ni	碳糊	二甲基乙二肟	7	NO_2^-	铂	I^-，PVP	
Cu	碳糊	二甲基菲咯啉	8	CrO_4^{2-}	铂	PVP	
Cu,Ru	石墨	PVP，聚丙烯腈		CrO_4^{2-}	铂	聚-3-甲基噻吩	43
Cu	碳糊	二硫代双-8-喹啉	9	$Fe(CN)_6^{3-}$	碳糊	Amberlite	44
Ag	玻碳	多氨基多羧酸		有机阳离子	玻碳	Nafion	
Ag	碳糊	三乙醇胺		芳香胺	玻碳	磺化聚苯乙烯	45
Ag	玻碳	羧基聚合物	10	Cu	碳糊	沸石	46
Ag	碳糊	硫代冠醚	11	甲基紫精	碳糊	沸石	47
Ag	玻碳	Nafion/冠醚	12	戊基紫精	碳糊	沸石	
Ag	碳糊	2，2′-二硫代吡啶	13	庚基紫精	碳糊	沸石	
Au	碳糊	双硫腙	14	Cu	碳糊	沸石	
Au	碳糊	-SH 树脂	15	$[AuCl_4]^-$	碳糊	TBP，TOPO⑥	48
Th	玻碳	三正辛基氧化膦，2-噻吩甲酰三氟丙酮	16	苯胺	碳糊	海泡石	49
Hg	金	三正辛基氧化膦/PVC③	17	硝基苯	碳糊	海泡石	50
Hg	碳糊	冠醚	18	苯酚	碳糊	海泡石	51
Hg	石墨	二苯基卡巴腙	19	胺菊酯	碳糊	海泡石	52
Hg	铂	聚吡咯-*N*-二硫代羧酸盐	20	消螨普	碳糊	海泡石	53
Pb	碳糊	冠醚	21	氯氮平	碳糊	海泡石	54
Pb,Cu	碳糊	多糖	22	氟硝氨宝	碳糊	皂土	55
Bi	碳糊	硫醇	23	Fe	碳糊	粘土	56
Bi	汞	三正辛基氧化膦/PVC	24	$Os(2,2'-bpy)_3^{2+}$	石墨	蒙脱土	
U	汞，玻碳	三正辛基氧化膦	25	疏水性大阳离子	玻碳	Eastman-AQ⑦	57
Tl	玻碳	Nafion/冠醚	26	Au	碳糊	硫醇型离子交换树脂	16
Au	玻碳	三正辛胺	27	Cu，Cd，Pb	玻碳/汞	Nafion	58
Au	碳糊	烷基叔胺(N_{235})	28	左旋多巴	玻碳	Nafion	59
Mn	石墨，碳糊	二苯基卡巴腙	29	抗坏血酸	玻碳	Nafion	60
Hg	玻碳	席夫碱	30	Bi	玻碳	Nafion	61
Co	碳糊	菲咯啉	31	Pb	玻碳	Nafion	62
Cu,Pb	玻碳	草酸	32,33	消瘤芥	玻碳	Nafion	63
Cu	玻碳	酒石酸	34	硝基苯	玻碳	Nafion	64
				Cd，Bi，Cu	玻碳	Eastman-AQ	65
				疏水性大阳离子	玻碳	Eastman-AQ	65

续表

被测金属	电极	修饰剂	文献
肼	碳糊	CoPc⑧	
胱氨酸,谷胱甘肽	碳糊	CoPc	
胱氨酸,硫辛酸	碳糊	CoPc	66
草酸,α-酮酸	碳糊	CoPc	67
甲硫咪唑,硫脲,巯基嘌呤	碳糊	CoPc	68
碳水化合物	碳糊	CoPc	69
碳水化合物,聚醇	碳糊	CoPc	70
醛醇,酸性糖	碳糊	CoPc	71
肼	碳糊	CoPc	72
O_2	碳糊	FeP⑨	
O_2	碳糊	MnP	
NO,NO_2	碳糊	$Fe(APA)_3$⑩	73
NO_2,H_2S	碳糊	$Fe(DPPA)_3$⑪	74
NO_2	碳糊	$Fe(DPPA)_3$	75
O_2	碳糊	$Rh(AP)_4$⑫	76
O_2,H_2O_2	碳糊	普鲁士蓝	
O_2,H_2O_2	碳糊	Ru,Os类似物	
过硼酸盐,O_2,H_2O_2	碳糊	普鲁士蓝	77
抗坏血酸	裂解石墨	联苯胺	—
抗坏血酸	裂解石墨,玻碳	3,4-二羟基苄胺(3,4-DHBA)	—
抗坏血酸	玻碳	五氯铱酸盐	—
抗坏血酸	铂	亚铁氰化钾	—
抗坏血酸	裂解石墨	二茂铁	—
抗坏血酸	裂解石墨	丁子香酚	—
六氯乙烷	裂解石墨,玻碳	四(对氨基苯基)铁卟啉(FeP)	—
二苯基溴代甲烷	裂解石墨	FeP	—
$PhCHBrCH_2Br$	铂,玻碳	四(对氨基苯基)钴卟啉(CoP)	—
PhCHBrCHBrPh	玻碳	CoP	—
$CH_2BrCHBrCH_3$	玻碳	CoP	—
细胞色素C	铂,金	N,N'-二烷基-4,4'-联吡啶嗡	—
细胞色素C	铂	2,3,4,5-四甲基-1-(二氯甲硅烷基甲基)-[2]-二茂铁	—
NADH	裂解石墨	3,4-DHBA	—
NADH	玻碳	多巴胺	—
NADH	玻碳	丁子香酚	—
NADH	石墨棒	4-[2-(1-萘基)乙烯基]儿茶酚	—
NADH	石墨棒	4-[2-(9,10-桥亚乙基蒽-9-基)乙烯基]儿茶酚	—
NADH	石墨棒	4-[2-(1-芘基)乙烯基]儿茶酚	—
H_2O_2	玻碳	$Fe-Fe(CN)_6$	—
H_2O_2	石墨	$Ni-Fe(CN)_6$	78
H_2O_2	铂	MnO_2,PbO_2	79
H_2O_2	石墨	$Pd[IrCl_6]$	80
抗坏血酸	玻碳	普鲁士蓝	81
抗坏血酸	铂	二茂铁	82
抗坏血酸	碳	钴酞菁	83
偶氮苯	铂,玻碳	MoS络合物	84
NADH	石墨	1,4-苯醌	85
儿茶酚	玻碳	Nafion	86
儿茶酚	玻碳	Nafion	87
儿茶酚类	玻碳	PVP,聚磺酸酯;磷脂	88
痕量金属	玻碳	Nafion	89
抗坏血酸,尿酸	玻碳	聚乙烯吡啶	90
儿茶酚	玻碳	聚磺酸酯	91
二茂铁聚乙烯醇	玻碳	卵磷脂	92
抗坏血酸,尿酸	玻碳	磷脂/胆固醇	93
麻西罗霉素	玻碳	卵磷脂	94
苯酚,抗坏血酸	玻碳,铂	水解的醋酸纤维素酯(CA)	95
有机物	玻碳,铂	水解的CA	96
苯酚化合物	玻碳	聚(3-甲基噻吩)	97
	铂,玻碳	聚苯酚,聚苯胺	98
过氧化氢	铂	CA	
痕量金属	铂,玻碳	CA	
		三乙氧基硅烷	
		聚磺酸酯	99
H^+	玻碳	聚(二甲基苯乙烯氧化物)	
硫氰酸盐	铂	CA,I^-	100
过氧化氢	铂	PVC	101
葡萄糖	玻碳	Nafion/胶原蛋白	102
DA	铂	CA/Nafion	103
$Fe(CN)_6^{3-}$	碳糊	CA/PVP	104
肼,H_2O_2	碳糊	Nafion,CoPc	105
草酸,抗坏血酸	碳糊	CA,CoPc	106

① Nafion为全氟化聚合物，其分子式可以表示为 $-(CF_2-CF_2)_x-(CF-CF_2)_y-$



$(O-CF_2-CF)_m-O-CF_2-CF_2-SO_3^- H^+$，$CF_3$

② PVP为聚4-乙烯吡啶。

③ PVC为聚氯乙烯。

④ Dowex 50w-x8为强酸性苯乙烯系列阳离子交换树脂。

⑤ Amberlite LA2为强酸性阳离子交换树脂；Amberlite为阴离子交换树脂。

⑥ TBP为磷酸三丁酯；TOPO为三辛基氧膦。

⑦ Eastman-AQ为聚（磺酸酯）阳离子交换剂。

⑧ Pc为酞菁，CoPc为钴酞菁。

⑨ P为卟啉基，FeP为铁卟啉。

⑩ APA为5-氨基菲咯啉。

⑪ DPPA为4,7-二苯基菲咯啉。

⑫ AP为μ-2-氨基吡啶。

本表参考文献：

1 Downard A J and Xu S. Anal Chim Acta，1991；251：157

2 Hurrell H C，Abruna H D. Anal Chem，1988；60：254

3 金利通，崔胜云，方禹之．华东师范大学学报（自然科学版），1990；1：82

4 Gehron M Y，Brajter-Toth A，Anal Chem，1986；58：1488

5 Gao Z，Li P Zhao Z，Fres Z Anal Chem，1991；339：137

6 Gao Z.，Wang G，Li P，Zhao Z. Anal Chem，1991；63：953

7 Thomsen K N，Kryger L. Anal Chem，1988；60：151

8 Prabhu S V，Baldwin R P. Anal Chem，1987；59：1074

9 Sugawava K，Tanaka S，Taga M. Analyst，1991；116：131

10 Egashira N，Kudo M. Chem Lett，1986；7：1045

11 Tanaka S，Yoshida H. Talanta，1989；36：1044

12 Dong S，Wang Y. Anal Chim Acta，1988；212：341

13 Sugawra K，Tanaka S. J Electroanal Chem，1991；304：249

14 Kalcher K. Fres Z Anal Chem，1986；325：181

15 Gao Z，Li P，Dong S. Anal Chim Acta，1998；232：367

16 Jin L，Shan Y. Microchim Acta，1989；1：97

17 Lexa J，Stulik K. Talanta，1989；36：843

18 Wang J，Bonakder M. Talanta，1988；35：277

19 Labuda J，Plaskon V. Anal Chim Acta，1990；228：258

20 Lmisides M D，Wallace G G. J Electroanal Chem，1988；246：181

21 Prabhu S V，Baldwin R P. Electroanalysis，1989；1：13

22 Wang J，Taha Z，Naser N. Talanta，1991；38：81

23 Kalcher K，Fres Z. Anal Chem，1986；325：186

24 Lexa J.，Stulik K. Talanta，1986；33：11

25 Lubert K. H Schnurrbusch M. Anal Chim Acta，1986；186：57

26 王遇东，董绍俊．分析化学，1988；16：216

27 施清照，吕荣山．高等学校化学学报，1990；11：414

28 Peng T，Li H，Wang S. Analyst，1993；118：1321

29 Brainina K Z，Proc. of 3rd BCEIA，Beijing：F111（1989）

30 Liu K，Wu Q，Liu H. Analyst，1990；115：835

31 Kasem K K，Abruna H D. J Electroanal Chem，1988；242：87

32 金利通，徐金瑞，方禹之．分析化学，1986；14：513

33 方禹之，柏竹平，金利通．高等学校化学学报，1989；10：30

34 方禹之，李元生，金利通．高等学校化学学报，1988；9：31

35 力虎林，苏致兴，杨明．分析化学，1986；14（2）：85

36 Hernandez L，Hernandez P. Analyst，1988；113：41

37 Hernandez L，Melguizo J M，Hernandez P. Analyst，1989；114：397

38 Wang J，Martinez T. Anal Chim Acta，1988；207：95

39 Kalcher K. Anal Chim Acta，1985；177：175

40 Riley R J，Wallace G G. Electroanalysis，1991；3：191

41 Hernandez P，Alda E，Hernandez L. Fres Z Anal Chem，1987；327：676

42 Whitley L D，Martin C R. Anal Chem，1987；59：1746

43 Teasdale P R，Spencer W J，Wallace G G. Electroanalysis，1989；1：541

44 Kalcher K. Analyst，1986；111；625

45 Guadalupe A R，Abruna H D. Anal Lett，1986；19：1613

46 Murr N E，Kerkeni M，Trarit Y B. J Electroanal Chem，1988；246：461

47 Shaw B R, Creasy K E, Tirhado M. J Electrochem Soc, 1988; 135: 869

48 Kalcher K, Greschonig H, Pietsh R. Fres Z Anal Chem, 1987; 327: 513

49 Hernandez L, Hernandez P. Ferrera Z. Fres Z Anal Chem, 1988; 329: 756

50 Lorenzo E, Aldo E, Hernandez P, Hernandez L. Fres Z Anal Chem, 1988; 330: 139

51 Hernandez L, Hernandez P, Ferrera Z. Fres Z Anal Chem, 1988; 331: 529

52 Hernandez L, Vicente J, Hernandez P. Fres Z Anal Chem, 1989; 334: 550

53 Hernandez L, Hernandez P, Lorenzo E. Ferrera Z. Analyst, 1988; 113: 621

54 Hernandez L, Gonzalez E, Hernandez P. Analyst, 1988; 113: 1715

55 Hernandez L, Hernandez P, Blanco M H, Lorenzo E. Analyst, 1988; 113: 1719

56 Wang J, Matrinez T. Electroanalysis, 1989; 1: 167

57 Wang J, Lu Z J. Electroanal Chem, 1989; 266: 287

58 Hoyer B, Florence T M, Bateley G E. Anal Chem, 1987; 59: 1608

59 金利通，钱静汝，方禹之. 分析化学，1990; 18: 1104

60 金利通，韦茹，方禹之. 分析实验室，1990; 9 (6): 5

61 金利通，苏荣生，方禹之. 分析实验室，1990; 9 (2): 12

62 金利通，刘斌，方禹之. 高等学校化学学报，1990; 11: 236

63 Jin L, Bi N, Fang Y. Microchim Acta, 1991; 1: 115

64 金利通，张勃，何品刚，方禹之. 华东师范大学学报，1991年化学特辑

65 孙勤枢，刘柏峰，董绍俊. 分析化学，1992; 20 (2): 123

66 Linders C R, Patriarche G J, Kauffmann J M. Anal Lett, 1986; 19: 193

67 Santos L M, Baldwin R P. J Chromatogr, 1987; 414: 161

68 Linders C R, Kauffmann J M, Patriarche G J. J Pharm Belg, 1986; 41: 373

69 Santos L M, Baldwin R P. Anal Chem, 1987; 59: 1766

70 Santos L M, Baldwin R P. Anal Chim Acta, 1988; 206: 85

71 Tolbert A. M., Baldwin R. P. Electroanalysis, 1989; 1: 389

72 Wang J, Zadeii J M. J Electroanal Chem, 1988; 249: 339

73 Bonakdar M, Yu J, Mottola H A. Talanta, 1989; 36: 219

74 Bonakdar M, Mottola H A. Anal Chim Acta, 1989; 224: 305

75 Hynes J J, Bonakdar M, Yu J, Mottola H A. Electroanalysis, 1989; 1: 155

76 Yao C L, Park K H, Beur J I. Anal Chem, 1989; 61: 279

77 Boyer A, Kalcher K, Pietsch R. Electroanalysis, 1990; 2: 155

78 Cosgrove M, Moody G J, Thomas J D R. Analyst, 1989; 114: 1627

79 Cox J A, Jaworski J K. Anal Chem, 1989; 61: 2176

80 Taniguchi I, Matsushita K, Okamoto M. J Electroanal Chem, 1990; 280: 221

81 Li F, Dong S. Electrochim Acta, 1987; 32: 1511

82 Petersson S M. Anal Chim Acta, 1986; 187: 333

83 Wring S A, Hant J P, Birch B J. Anal Chim Acta, 1990; 231: 203

84 Casewit C J. Dunkie J R, Ellitt C M. J Electrochem Soc, 1989; 136: 1040

85 Ikeda T, Shibata T, Senda M. J Electroanal Chem, 1989; 261: 351

86 Wang J, Peng T, Golden T. Anal Chim Acta, 1987; 194: 129

87 Ji H, Wang E. J Chromatogr, 1987; 410: 111

88 Wang J, Rayson G D, Lu Z, Wu H. Anal Chem, 1990; 62: 1924

89 Hoyer B, Florance T M. Anal Chem, 1987; 59: 2839

90 Wang J, Golden T, Peng T. Anal Chem, 1987; 59: 740

91 Wang J, Golden T. Anal Chem, 1989; 61: 1397

92 Cox J A, Kulkarni K R. Talanta, 1986; 33: 911

93 Wang J, Lu Z. Anal Chem, 1990; 62: 826

94 Chastel O, Kauffmann J M, Christian D G. Anal Chem, 1989; 61: 170

95 Wang J, Hutehins L D. Anal Chem, 1985; 57: 1536

96 Hutchins L D, Wang J, Peng T. Anal Chem, 1986; 58: 1019

97 Wang J, Lu Z. Anal Chem, 1990; 62: 826

98 Wang J., Chon S. P., Lin M. S., J Electroanal Chem, 1989; 273: 231

99 Wang J, Taha Z. Electroanalysis, 1990; 2: 383

100 Sasso S W, Pierce R, Yacynych A M. Anal Chem, 1990; 62: 1111

101 Christie I M, Treloar P H, Vadgama P. Anal Chim Acta, 1992; 269: 65

102 Narasimban K, Wingard L B. Anal Chem, 1986; 58: 2984

103 Beh K S, Moody G J, Thomas J D R. Analyst, 1989; 114: 24

104 Matuszewski W, Trojanowicz M. Analyst, 1988; 113: 735

105 Gorton L, Karan M I. Skothein T A. Anal Chim Acta, 1990; 228: 23

106 Wang J, Freiba B, Evans D. Anal Chim Acta, 1991; 254: 81

第三节 元素及化合物的溶出伏安法测定

本节的表 11-15～表 11-23 是按分析对象分为水，金属、半导体材料、矿物、无机物、有机物、生物材料及其他共 7 类[12]。在每类中尽可能列出元素及分子式，按它们的英文字母顺序排列。“测定浓度”栏列出的数据是指定量分析最低浓度，其中“$n\times10^{-8}$”的“n”表示 10^{-8} 系数。表格中所列出的条件只做参考，关于富集电位（预电解时控制的电位）未列出，请参考本章表 11-4、表 11-5、表 11-6 离子富集电位及本分册第六章第三、四节有关部分。

一、水中微量元素的测定

表 11-15 水中微量元素的测定

编号	分析对象	测定元素	支持电解质	分离、富集、测定方法	电极类型	称样 m/g	测定浓度 %	测定浓度 g·ml^{-1}	相对误差/%
1	水	Cu,Pb,Zn,Cd	NH_4F	—	汞膜电极	5～10	10^{-9}		20
	水	Co, Ni	KSCN+KCl	阳-阴极谱法富集	汞膜电极	—	3×10^{-8}		25
	水	Fe	NaCl+NaAc	方波极谱法	汞石墨电极	—		10^{-8}	17
	水	Cu	NaCl+$HClO_4$	极谱法	悬汞电极	—		$n\times10^{-8}$	-
	水	Cu, Pb, Cd	NaAc+$K_2C_2O_4$	—	悬汞电极	250		$n\times10^{-8}$	—
	水	Cd	HCl	—	石墨电极	100～200	$n\times10^{-10}$		20
	水	Sn	HCl	—	汞石墨电极	200		$n\times10^{-10}$	—
	饮水	Cd	1mol·L^{-1} NH_3-0.5mol·$L^{-1}$$NH_4Cl$	—	铂球汞膜电极	—		6×10^{-10}	10
2	天然水	Zn,Cd,Pb,Cu	HNO_3; NH_4OH	交流电极谱	滴汞电极	1000		2×10^{-10}	3
	天然水	Bi	HCl	萃取	汞石墨电极	100		$n\times10^{-10}$	—
	天然水	Cd, Pb	乙酸缓冲液	脉冲极谱	汞石墨电极	—		4×10[illegible]	—
	天然水	Ag, Hg, Au	KSCN; KBr+EDTA; KBr+HBr	萃取	石墨电极	—		10^{-8}	—
	天然水	In	HCl	共沉淀脉冲极谱	汞石墨电极			5×10^{-10}	—

续表

编号	分析对象	测定元素	支持电解质	分离、富集、测定方法	电极类型	称样 m/g	测定浓度		相对误差/%
							%	g·ml^{-1}	
2	天然水，海水	Sb，Bi	HCl	萃取	汞石墨电极	10		$n\times10^{-9}$	20
3	天然水，工业废水	Cu，Pb	HCl	萃取	汞石墨电极	50		10^{-8}	25
	海水	Zn，Cd，Cu	NH_4Cl + NH_4OH	—	悬汞电极	50		$n\times10^{-8}$	15
	海水	Zn	KCl	—	悬汞电极	15		$n\times10^{-8}$	
	海水	Zn,Cd,Pb,Cu	—	示波极谱，脉冲极谱	汞石墨电极	—		10^{-12}	—
	海水	Bi，Sb	HCl	—	汞石墨电极	20		2×10^{-11}	—
	海水	Bi	—	经离子交换分离	汞石墨电极	—		2×10^{-8}	—
	海水	Cd,Cu,Pb,Zn	—	经0.3μm膜分离，单池示差极谱	铂球汞膜电极	—		4×10^{-9}	—
	海水	Zn	0.1mol·L^{-1}乙二胺硫酸盐	单池示差极谱	铂球汞膜电极	—		10^{-8}	20
	海水	Pb	—	示差示波极谱	银丝汞膜电极	—		10^{-11}	15

二、金属中杂质元素的测定

表 11-16 纯金属中杂质元素的测定

编号	分析对象	测定元素	支持电解质	分离、富集、测定方法	电极类型	称样 m/g	测定浓度		相对误差/%
							%	g·ml^{-1}	
1	Ag	Cu,Bi,In,Zn	KCl	基体沉淀	悬汞电极	3	10^{-5}~10^{-6}		10~15
		Pb,Sb	HCl	萃取	悬汞电极	3	10^{-5}~10^{-6}		10~15
2	Al	Cu,Pb,Cd,Zn	$AlCl_3$+HCl	不分离示波极谱	悬汞电极	2		$n\times10^{-8}$	10
		Cu,Pb,Cd,Zn	HCl	不分离	汞膜电极	0.5	—	—	—
		Ga	苯甲酸	萃取	汞膜电极	0.5	—	—	—
		Pb,Cd,Sn Bi;Sb	$AlCl_3$+HCl; H_2SO_4	不分离	悬汞电极	1~2	—	—	10~20
		Cd,Pb,Cu	HCl	不分离	悬汞电极	1	—	—	—
		In	NH_4Br	萃取	悬汞电极	0.5	10^{-6}		8
		Cd,In,Pb,Cu	KCl	不分离	汞石墨电极	0.5~1	$n\times10^{-5}$		—
		Fe	KOH+酒石酸盐	不分离	石墨电极	0.5~1		$n\times10^{-7}$	—
3	Ba	Cu,Pb,Zn	HCl+$BaCl_2$	不分离	悬汞电极	0.1~0.7		$n\times10^{-9}$	—
4	Bi	Pb	KCl+HCl	离子交换、方波极	汞膜电极	1	6×10^{-7}		5
5	Cd	Sn,Pb	HCl	谱基体蒸馏	汞膜电极	5	$n\times10^{-6}$		—
		Tl	KOH+甘露醇						
	Cd	Cu,Bi,Sb	NH_4F;HCl	不分离	汞膜电极	0.1~0.5	10^{-5}~10^{-7}		—
	Cd	Sb,Bi	N_2H_4·2HCl	不分离	悬汞电极	0.1	10^{-6}~10^{-7}		—

续表

编号	分析对象	测定元素	支持电解质	分离、富集、测定方法	电极类型	称样 m/g	测定浓度 %	测定浓度 g·ml^{-1}	相对误差/%
5	Cd	Pb,Zn	NH_4F	萃取	汞膜电极	0.5	$n\times10^{-6}$		—
	Cd	Ag	HNO_3	不分离	石墨电极	2	2×10^{-5}		18～20
	Cd	Sb	$CdCl_2+HCl$	不分离	汞石墨电极	1	5×10^{-5}		15
	Cd	Tl,Cu	$NH_4OH+NH_4Cl+EDTA$	不分离	汞石墨电极	0.2～0.3	$n\times10^{-5}$		—
	Cd	Tl	KOH	萃取	汞膜电极	0.5～0.6	10^{-6}		—
	Cd	Ag	KSCN	不分离	石墨电极			2×10^{-8}	6.5
	Cd	Ag,Hg	KBr+HBr	萃取	石墨电极	3～5		10^{-9}	—
	(Cd)	As	HCl	蒸馏	石墨电极	—		$n\times10^{-6}$	—
		Ni,Co	KSCN+KCl	蒸馏，阳-阴极极谱法	汞膜电极	3～5	10^{-7}		10～25
6	Co	Pb	0.24M HNO_3	—	悬汞电极	—		4×10^{-8}	—
		Cu						5×10^{-6}	—
7	Cu	Bi	$HCl+H_3C_6H_5O_7$	共沉淀	汞石墨电极	0.5～1	5×10^{-6}		20
		Bi	HCl	离子交换	悬汞电极	1	$n\times10^{-10}$		—
		Cd	KCl	电解分离	汞石墨电极	1	10^{-5}		4
		Cd,Pb	KCl	电解分离	汞石墨电极	1	10^{-5}		20
		Cd,Pb,Zn,Mn	HCl，KCl，NH_4OH	电解分离	悬汞电极	0.5～2		$n\times10^{-10}$	
		Sb,Bi,Pb,Te	HCl	共沉淀	汞石墨电极	0.5～2	10^{-5}		20～22
		Sb	HCl	不分离，矢量极谱法	悬汞电极	0.1～0.5	10^{-6}		—
		Sb，Sn	HCl $HClO_4$	蒸馏	悬汞电极	—		$n\times10^{-10}$	—
		Sb	$HCl+H_3C_6H_5O$	共沉淀	汞石墨电极	0.5～1	5×10^{-6}		20
8	Fe	Cu,Pb,Cd,Bi Zn	HCl NH_4F	萃取	汞膜电极	0.5	$n\times10^{-7}$		25
		Co,Ni	KSCN	萃取	汞膜电极	0.2	$n\times10^{-7}$		25
		Cu	NaOH+三乙醇胺	不分离	悬汞电极	0.1	10^{-4}		20
		Sn	HCl	不分离	悬汞电极	0.1	$n\times10^{-3}$		3
9	Ga	Cd,In,Pb	KBr-EDTA	不分离	悬汞电极	—		$n\times10^{-9}$	—
		S	NaOH	蒸馏	悬汞电极	1～2		$n\times10^{-9}$	—
10	Hg	Zn,Cd,Pb,Cu	HCl+吡啶	萃取	悬汞电极	10	2×10^{-6}		—
11	In	Bi	HCl	不分离	悬汞电极	0.2	3×10^{-8}		—
		Cd	$H_3PO_4+Na_4P_2O_7$	萃取	悬汞电极	0.25	10^{-5}～10^{-6}		—
		Cd,Cu,Zn	NaOH+乙二胺	萃取	悬汞电极	0.1～1	3×10^{-6}		
		Cd,Cu,Zn,Pb	KOH	萃取	悬汞电极	0.1～1	10^{-6}		—
		Cu	H_3PO_4	不分离	悬汞电极	0.2	2×10^{-6}		—
		Cu,Bi	HCl	不分离	悬汞电极	0.2	$n\times10^{-6}$		—
		Cu,Bi	KOH	不分离	悬汞电极	0.2	10^{-6}～10^{-7}		—
		Ge	Na_2CO_3+EDTA	萃取	悬汞电极	0.2	10^{-6}		—
		Ge,Tl	Na_2CO_3+EDTA	萃取	悬汞电极	0.2	10^{-6}		20
		Pb	HCl+EDTA	萃取	悬汞电极	0.1～1	10^{-6}		—

续表

编号	分析对象	测定元素	支持电解质	分离、富集、测定方法	电极类型	称样 m/g	测定浓度 %	测定浓度 $g\cdot ml^{-1}$	相对误差/%
11	In	Tl	NH_4Cl + EDTA	不分离	悬汞电极	0.2	8×10^{-6}		—
		Zn	H_3PO_4	萃取	悬汞电极	1～2	$10^{-5}\sim10^{-6}$		10～20
12	Mn	Cu,Pb,Cd,Zn	NaAc	不分离	汞膜电极	1	10^{-5}		—
13	Ni	Bi,Pb,Cd	HCl, KCl, H_2SO_4	离子交换	汞膜电极	2	2×10^{-6}		—
		Zn,Cd,Pb	KCl	离子交换	汞膜电极	2	2×10^{-6}		—
14	Pb	Ag	KNO_3	不分离	石墨电极	0.1～1	10^{-7}		—
		Ag	KSCN	不分离	石墨电极	0.1～0.2	2×10^{-6}		22
		Ag,Hg,Au	KBr+EDTA, KBr+HBr	萃取	石墨电极			10^{-8}	—
		Cd,In,Zn	KCl+乙二胺	萃取	汞膜电极	0.2	10^{-8}		—
		In	KOH＋乙二胺	萃取	汞膜电极	2	$10^{-6}\sim10^{-7}$		20
		Sb	HCl	不分离	汞石墨电极	0.2	5×10^{-5}		15
		Sb,Bi	HCl + $H_3C_6H_5O_7$	不分离	汞石墨电极	0.5	10^{-5}		15
		Sb,Bi	HCl						
		Cu	HCl + $H_3C_6H_5O_7$	不分离	汞膜电极	0.2～1	10^{-7}		—
		Tl,Cu,Zn	H_2SO_4	不分离	悬汞电极	1	10^{-6}		20
		Zn,Cd,Cu	NaCl,KSCN	共沉淀	悬汞电极	0.5	10^{-6}		10
15	Sb	Au	HCl	蒸馏	石墨电极	0.5～1	10^{-4}		5～7
16	Se	Cd, Pb	KBr(pH＝4, 邻苯二甲酸缓冲液)	—	悬汞电极	— —	10^{-5} 10^{-4}		— —
17	Sn	Ag	H_2SO_4	不分离	石墨电极	1	10^{-4}		12～15
		Bi	HCl	蒸馏	悬汞电极	0.5	2×10^{-6}		10～15
		Bi	$HCl+HNO_3$	不分离	石墨电极	0.5	3×10^{-4}		10
		Bi,Cu,Pb	HCl	蒸馏	汞石墨电极	0.5～1	5×10^{-7}		—
		Cu,Pb,Zn	KOH	蒸馏,离子交换	悬汞电极	1	5×10^{-6}		15～20
		Cu,In,Pb,Zn	KOH＋乙二胺	蒸馏	悬汞电极	0.5	10^{-6}		15～20
		Ga	KCl + $Na_2C_2O_4$	蒸馏	悬汞电极	1	5×10^{-6}		15～20
		Sb	H_2SO_4 + C_2H_5OH	蒸馏	悬汞电极	0.5	8×10^{-6}		—
		Sb	HCl	萃取	悬汞电极	0.5	7×10^{-6}		—
		Sb	HCl	不分离	汞膜电极	0.1	2×10^{-6}		—
		Sb	HCl	电解分离	汞石墨电极	1	5×10^{-5}		20
18	Ta	Cd,Cu,Pb	KCl+HCl	离子交换,方波极谱	—	1	$n\times10^{-8}$		10
19	Tl	Cu	K_2CO_3 或	不分离	悬汞电极	—		10^{-8}	—
		Cd	H_3PO_4 或					10^{-7}	
		Pb	KOH					10^{-7}	
20	Zn	Bi,Sb	$HCl+N_2H_4$	共沉淀	悬汞电极	0.5～2	10^{-7}		—
		Cd,Cu,Pb	HCl	不分离	汞石墨电极	0.5	5×10^{-6}		20
		Cd,In,Pb,Sb	HCl	不分离	悬汞电极		$n\times10^{-6}$		—
		Ce	乙酸缓冲液	不分离	石墨电极	0.1～1	10^{-4}		—
		Hg,In	KSCN	不分离	石墨电极	0.1～1	5×10^{-6}		10～12
		Sn	HCl	萃取	汞膜电极	0.2～0.5	10^{-6}		—

续表

编号	分析对象	测定元素	支持电解质	分离、富集、测定方法	电极类型	称样 m/g	测定浓度 %	测定浓度 $g\cdot ml^{-1}$	相对误差/%
21	Zr	Bi,Cu	HCl	不分离、示波极谱	石墨电极	5		10^{-8}	--
		Cd	KCl+EDTA	萃取	悬汞电极	—	$n\times10^{-5}$		2.7
		Cd,Cu,Pb,Zn	$ZrCl_2$	不分离、示波极谱	悬汞电极	2		$n\times10^{-8}$	10

三、半导体材料中杂质元素的测定

(一) 半导体材料

表 11-17 半导体材料中杂质元素的测定

编号	分析对象	测定元素	支持电解质	分离、富集、测定方法	电极类型	称样 m/g	测定浓度 %	测定浓度 $g\cdot ml^{-1}$	相对误差/%
1	砷、镓类								
	As	Cu,Pb,Tl	KOH	蒸馏	悬汞电极	2		$n\times10^{-7}$	—
		Cd,Zn	NH_4F						
	Ga	Cu,Pb,Cd	HCl	不分离	悬汞电极	0.5	10^{-5}		—
	As,GaAs	Cd,Cu,Pb	HCl	蒸馏	悬汞电极	0.5	$10^{-5}\sim10^{-6}$		—
		Zn	NH_4OH	萃取					
	As,GaAs	Cu, Bi, Pb, Sb,Cd	HCl	蒸馏	汞膜电极	0.1	$10^{-5}\sim10^{-7}$		—
	As,GaAs	Cu,Pb	K_3AsO_4	不分离	悬汞电极	0.5	$10^{-5}\sim10^{-6}$		15～20
	As,GaAs	Cu,Zn,Tl	HCl, H_2SO_4	蒸馏,示波极谱	悬汞电极	0.5	$10^{-5}\sim10^{-6}$		20
	Ga,GaAs	Cu,Pb,Bi	HCl+ $H_3C_6H_5O_7$	不分离	悬汞电极	0.3	10^{-6}		—
	Ga,As,GaAs	Sn	HCl	共沉淀	汞膜电极	2～3	10^{-6}		—
	GaAs	Pb,Sn	HCl	萃取	汞膜电极	0.01	$n\times10^{-5}$		25
	GaAs	Sb	HCl	不分离	悬汞电极	0.2	10^{-6}		—
	GaAs	In,Zn	KOH+乙二胺	不分离	汞膜电极	0.1～0.2	$10^{-5}\sim10^{-6}$		—
		Pb,Sb	HCl						
	GaAs	Ge	Na_2CO_3+EDTA	萃取	悬汞电极	0.2	10^{-5}		—
	$Ga(NO_3)_3$	Pb,Sb	HCl	不分离	汞膜电极	0.1	$n\times10^{-6}$		16
	Cd_3As_2Li	Li	$(C_2H_5)_4NI$ 在二甲基甲酰胺中	不分离	汞膜电极	0.01		$n\times10^{-7}$	5
2	锗、硅类								
	Ge,$GeCl_4$	Bi,Sb	HCl	蒸馏	悬汞电极	0.7	10^{-7}		10～25
	GeO_2	Cd,Pb	HBr	不分离	悬汞电极	0.1	10^{-7}		22
	GeO	Cd,Cu,Pb	HCl	不分离	汞膜电极	0.05	10^{-6}		25
	$GeCl_4$	Bi	HCl	不分离	汞膜电极	1	5×10^{-8}		15
	$GeCl_4$,$SiCl_4$ $SiHCl_3$,SiH_2Cl_2	Bi,Cu,Pb	—	不分离	悬汞电极	15	$10^{-8}\sim10^{-9}$		10～25

续表

编号	分析对象	测定元素	支持电解质	分离、富集、测定方法	电极类型	称样 m/g	测定浓度		相对误差/%
							%	g·ml^{-1}	
2	锗、硅类								
	$GeCl_4$, $SiCl_4$ $SiHCl_3$, SiH_2Cl_2	Au, Zn	HBr, KOH	不分离	悬汞电极	15	10^{-7}～10^{-8}		10～25
	SiO_2	Cu, Pb	HCl	不分离	悬汞电极	—	3×10^{-8}		—
	SiO_2, $SiHCl_3$	Bi	HCl	不分离	悬汞电极	2	10^{-7}		8～20
	$SiHCl_3$	Bi, Cu, Pb	HCl	不分离	悬汞电极	25	10^{-7}		—
3	铌、钽类								
	Nb_2O_5，铌酸盐类	Bi, Pb, Sb	HCl+ $H_2C_4H_4O_6$	不分离	悬汞电极	0.01	10^{-4}～10^{-5}		—
	Nb_2O_5, Ta_2O_5	Cd, Pb, Zn	NH_4F	不分离	悬汞电极	0.01	10^{-4}～10^{-5}		—
	铌酸盐类	Bi, Cu	HCl	萃取	汞膜电极	0.1	$n\times10^{-6}$		10～20
	钽酸盐类								
4	硒、碲、锌类								
	Se	Cu, Pb	NaOH	不分离	悬汞电极	1	10^{-5}～10^{-6}		15
	Se	Te	HI	矢量极谱	悬汞电极	—	10^{-4}～10^{-6}		—
	Se, Te	Cd, S, Sb, Zn	H_2SO_4	蒸馏、高频极谱	—	—	10^{-5}～10^{-6}		10
	Te	Sb	HCl	不分离	悬汞电极	0.5	10^{-6}		—
	Te, PbTe	Cd, Cu, Zn	NaCl	共沉淀	悬汞电极	0.5	10^{-6}		10
	ZnTe	Bi, Cd, Pb	HCl	萃取	汞膜电极	0.05	10^{-5}～10^{-6}		—
	ZnSe	Cu	$H_2C_4H_4O_6$	萃取	汞膜电极	0.1	10^{-5}		25
	ZnSe, ZnS	Sn	HCl	不分离	汞膜电极	0.2～0.3	10^{-6}		—
	ZnS	Bi, Cd, Cu, Pd, Sb	HCl	不分离	汞膜电极	0.1	10^{-5}～10^{-6}		—
	ZnS	Bi, Cu	$(NH_4)_2C_4H_4O_6$	—	汞膜电极	0.1	10^{-3}		10
	CdS, ZnS	Cu	HNO_3	不分离	汞石墨电极	6	3×10^{-6}		20
5	氟化物								
	MgF_2, SrF_2, Na_3AlF_6	Bi, Cd, Cu, Pb, Sb	HCl	不分离	汞膜电极	0.1	10^{-6}～10^{-7}		20
6	碘化合物								
	KIO_3, $NaIO_3$ $CsIO_3$	Tl, In	NH_4OH+乙二胺	—	悬汞电极	—	10^{-6}		10～20
	NaIO, CsIO、NaI	Pb	NaOH	—	悬汞电极	1	10^{-6}		7～10
	$Ba(IO_2)_2$, $Ca(IO_2)_2$	Cd, Pb	HCl + NH_4Cl	—	悬汞电极	1	10^{-5}		5～6
	$NaIO_3$, NaI	Zn	NaAc	—	悬汞电极	1	10^{-4}～10^{-5}		2～10
	$LiIO_3$	Bi, Cd, Cu, Pb	LiCl	—	汞膜电极	0.1～0.2	10^{-7}		10～20
	$LiIO_3$	Ni	KSCN + KCl	—	汞膜电极	0.2	10^{-6}		14
	$LiIO_3$	Mn	$LiIO_3$	—	汞膜电极	—	10^{-5}		—
7	磷、砷酸盐								
	KH_2PO_4, CsH_2AsO_4	Bi, Cd, Cu, Pb	盐溶液	—	汞膜电极	0.1～0.2	10^{-7}		8～15
	KH_2PO_4 CsH_2AsO_4	Ni	KSCN + KCl	—	汞膜电极	0.1～0.2	10^{-6}		10～25
8	钼、钨酸盐								
	$(NH_4)_2MoO_4$	Co	NaSCN+ KOH	—	石墨电极	1	10^{-5}		10
		Fe	KOH+ $H_2C_4H_4O_6$	—	石墨电极	1	10^{-5}		10

续表

编号	分析对象	测定元素	支持电解质	分离、富集、测定方法	电极类型	称样 m/g	测定浓度 %	测定浓度 $g \cdot ml^{-1}$	相对误差/%
8	稀土元素的钼酸盐	Co	$HCl+H_3C_6H_5O_7+$2-硝基-1-萘酚	—	石墨电极	0.35	3×10^{-5}		15
	稀土元素的钨酸盐	Co	$HCl+H_3C_6H_5O_7+$2-硝基-1-萘酚	—	石墨电极	0.5	5×10^{-4}		10
	Na_2WO_4，$(NH_4)_2MoO_4$	Ni	$NaOH+$二甲基乙二肟	—	石墨电极	0.2	10^{-5}		15
	$(NH_4)_2MoO_4$	Cr	$KOH+HNO_3$	—	石墨电极	1	10^{-4}		10
	$PbMoO_4$	Cr	$NaOH+$EDTA	—	石墨电极	1	5×10^{-5}		20
	$Nd_2(MoO_4)_3$，$I_2(MoO_4)_3$，$Er_2(MoO_4)_3$	Fe	$KOH+H_2C_4H_4O_6$	—	石墨电极	1	10^{-4}		—
9	氧化物								
	B_2O_3	Zn	KOH	—	—	0.3	3×10^{-6}		—
	B_2O_3	Cu	$NH_4SCN+NH_4NO_3$	萃取	悬汞电极	3	10^{-5}		10
	B_2O_3	Cd，Cu，Pb，Zn	$KNaC_4H_4O_6$	不分离	汞膜电极	0.6	$10^{-5}\sim10^{-6}$		5～10
	I_2O_3，Nb_2O_3	Cd，Cu，Pb	HCl	—	汞膜电极	0.05	10^{-6}		20
	稀土氧化物	Bi，Cd，Cu，Zn	HCl	—	悬汞电极	0.2～2	2×10^{-5}		—
	Nd_2O_3	Cu，Pb	HCl	—	汞石墨电极	5	10^{-5}		—
	PbO	Tl	NH_4OH+EDTA	不分离	悬汞电极	0.3	10^{-5}		10
	Sb_2O_3	Cu	$(NH_4)_2C_4H_4O_6$	不分离	汞膜电极	0.6	$10^{-5}\sim10^{-6}$		5～10
	ZnO	Cd，Pb	锌盐溶液	不分离	悬汞电极	—	10^{-4}		5

（二）薄膜材料

表 11-18　薄膜材料中杂质元素的测定

编号	分析对象	测定元素	找到的形式 基体组分	找到的形式 配制掺入物	找到的形式 杂质	支持电解质	分离及富集方法	电极类型	称样 m/g	测定浓度 %	测定浓度 $g \cdot ml^{-1}$	相对标准偏差
1	硅上 SiO_2 膜	Zn，Pb，Cu	—	—	+	NH_4F	蒸馏	汞膜电极	0.0001～0.001	10^{-3}	10^{-9}	—
		Bi，Cd，Sb	—	—	+	HCl	蒸馏	汞膜电极	0.0001～0.001	10^{-4}	10^{-10}	0.15～0.25
		In，Sn	—	—	+	HCl	-	汞膜电极		10^{-4}	10^{-6}	0.15～0.25
		Fe	—	—	+	$KOH+K_2C_4H_4O_6$	—	汞石墨电极		10^{-2}	10^{-8}	—

续表

编号	分析对象	测定元素	找到的形式			支持电解质	分离及富集方法	电极类型	称样 m/g	测定浓度		相对标准偏差
			基体组分	配制掺入物	杂质					%	g·ml^{-1}	
1	硅上SiO_2膜	Li,K,Na	−	−	+	$(C_4H_9)_4NBr$在二甲基甲酰胺中	—	汞膜电极		10^{-2}	10^{-8}	—
		Ti	−	−	+	KOH	—	汞膜电极		10^{-2}	10^{-8}	—
2	GeO膜	Cd,Cu,Pb	−	−	+	NH_4F	蒸馏	汞膜电极	0.001	10^{-3}	$n\times10^{-10}$	0.1～0.2
3	稀土元素膜($Nd_2O_3I_2O_3$)	Cd,Cu,Pb	−	−	+	HCl	不分离	汞膜电极	0.001	10^{-3}	$n\times10^{-10}$	0.1～0.2
4	惰性载体上的ZnS膜	Bi,Cd,Cu,Pb,Sb	−	−	+	HCl	—	汞膜电极	0.0001～0.001	10^{-3}	10^{-8}	0.25
5	GeO·PbO_2膜	Ge	+	−	−	Na_2CO_3+EDTA	—	汞膜电极	0.001	0.1	$n\times10^{-9}$	—
		Pb	−	+	−	NH_4F		汞膜电极	0.001	0.1	10^{-9}	—
6	硅上SiO_2·P膜	P	−	+	−	LiCl酒精液	—	汞膜电极	0.0001～0.001	0.1	10^{-7}	0.3
7	硅上SiO_2·As膜	As	−	+	−	HCl	—	金电极	0.0001～0.001	10^{-2}	10^{-8}	0.25
8	SiO_2·Sb_2O_3膜	Sn	+	−	−							
		Sb	−	+	−	HCl	—	汞膜电极	0.001	0.1	10^{-7}	0.1
	玻璃载体上In_2O_3·SnO_2膜	In	+	−	−							
		Sn	−	+	−							

（三）晶体合金材料

表 11-19　晶体合金材料中杂质元素的测定

编号	分析对象	测定元素	找到的形式			支持电解质	分离及富集方法	电极类型	称样 m/g	测定浓度		相对标准偏差
			基体组分	配制掺入物	杂质					%	g·ml^{-1}	
1	单晶和多晶InSb·Te	Te	−	+	−	HCl	—	石墨电极	0.002～0.005	10^{-2}～10^{-3}	10^{-9}	0.25
2	单晶和多晶InSb·Zn	Zn	−	+	−	NH_4F	萃取	汞膜电极	0.002～0.005	10^{-2}～10^{-3}	10^{-9}	0.25
3	Cd_3As_2·Li晶体	Li	−	+	−	$(C_4H_9)_4NI$在二甲基甲酰胺中	蒸馏	汞膜电极	0.0001～0.001	10^{-2}	10^{-8}	0.25
4	InPb·Bi·Sb·Ga合金	In,Pb	+	−	−	—	方波极谱	汞膜电极	—	10^{-2}		—

四、矿物中微量元素的测定

表 11-20　矿物中微量元素的测定

编号	分析对象	测定元素	支持电解质	分离、富集、测定方法	电极类型	称样 m/g	测定浓度		相对误差/%
							%	$g \cdot ml^{-1}$	
1	地质标本	Pb	基体组分	熔融	悬汞电极	0.5	10^{-5}		10
2	铵明矾矿	Pb	基体组分	熔融，不分离	悬汞电极	2	10^{-6}		—
3	矿石	Tl	H_2SO_4+HBr	不分离，示波极谱	悬汞电极	0.2～2	10^{-5}		—
	矿石	Ag	NH_4OH	萃取	石墨电极	1～5	10^{-6}		6～10
4	硫化矿石	Ag，Au	HCl	萃取	石墨电极	—	$n\times10^{-5}$		—
	硫化矿石	Au	—	—	石墨电极	1	5×10^{-5}		—
5	矿物岩石	Au	HCl	不分离	玻璃碳电极	1～20		10^{-9}	20
6	辉钼矿	Re	H_3PO_4	熔融示波极谱	悬汞电极	0.1～0.2	$n\cdot10^{-6}$		6

五、无机化合物中微量元素的测定

表 11-21　无机酸、碱、盐中杂质元素的测定

编号	分析对象	测定元素	支持电解质	分离、富集、测定方法	电极类型	称样 m/g	测定浓度		相对误差/%
							%	$g \cdot ml^{-1}$	
1	HCl	Cd,Cu,Pb,Cu	HCl	示波极谱	悬汞电极			$n\times10^{-8}$	9
	HCl	Cd,Cu,Pb	HCl	—	汞石墨电极	40	5×10^{-8}		20
	HCl	Cu	HNO_3	—	汞石墨电极	40	5×10^{-8}		20
	HCl	Bi	HNO_3	—	汞石墨电极	40	2×10^{-8}		20
	HCl	As	HCl	—	铂金电极	—		$n\times10^{-8}$	—
2	HCl,HNO_3,HBr,HF	Cu,Pb,Zn	HCl;NaOH	—	悬汞电极	—	10^{-8}		12～20
	HCl,H_2SO_4	Cu,Pb	酸	—	悬汞电极	5	10^{-5}～10^{-6}		—
3	$HClO_3$	Mn	$HClO_4$	—	铂电极	—		$n\times10^{-8}$	
4	HNO_3	Cd,Pb,Zn	$H_2C_4H_4O_6$	—	汞膜电极	10	5×10^{-8}		20
	HNO_3	Cu,Pb	HNO_3	—	汞石墨电极	—	10^{-6}		—
	HNO_3	Mn	KCl	—	汞膜电极	5	10^{-7}		25
	H_3PO_4	Cd,Pb,Zn	H_3PO_4	—	悬汞电极	—	10^{-5}		—
5	$Al(NO_3)_3$	Ni	KOH＋二甲基乙二肟	—	石墨电极	0.2	3×10^{-6}		15
6	$BaCO_3$、$SrCO_3$、$CaCO_3$	Cu,Pb,Zn	氯化物	—	悬汞电极	2	10^{-5}		20
7	$BeSO_4$.BeO	Cd,Pb	$BeSO_4$	—	悬汞电极	—		$n\times10^{-9}$	3.5
8	$CaCO_3$	Cu	$CaBr+H_2C_4H_4O_6$	—	汞膜电极	0.5	10^{-6}		—
	$CaCl_2$	Co	NH_4Cl+NH_4OH+2-亚硝基-1-萘酚	—	石墨电极	2	10^{-6}		10
9	$CdSO_4$	Pb	KCl	—	石墨电极	—	2.5×10^{-5}		4.5
	$CdSO_4$	Tl	NH_4OH	—	石墨电极	6	10^{-4}		10
	$Cd(NO_3)_2$	Co	NH_4Cl+NH_4OH+2-亚硝基-1-萘酚	—	石墨电极	1	7×10^{-6}		10
10	钴盐	Zn	NH_4OH	—	悬汞电极	—	5×10^{-6}		5

续表

编号	分析对象	测定元素	支持电解质	分离、富集、测定方法	电极类型	称样 m/g	测定浓度		相对误差/%
							%	$g \cdot ml^{-1}$	
11	KCl	Cd	KCl	—	石墨电极	—		$n\times10^{-10}$	30
	KCl	Sb	KCl+HCl+若丹明	—	石墨电极	3	3×10^{-6}		15
	KCl,NaCl	Cr	$Be(OH)_2$	—	石墨电极	4	2×10^{-4}		10
	KCl	Cd,Pb,Zn	氨性缓冲液	—	悬汞电极	1		10^{-7}	5
12	KCl,K_2SO_4,NaCl,NH_4Cl	Cd	盐溶液	—	悬汞电极	1	10^{-6}		5～26
13	KNO_3,KI,KSCN								
14	KNO_3	Ag	KNO_3	—	铂电极	—		$n\times10^{-9}$	—
	KNO_3	Ag,Pb,Tl	KNO_3	—	石墨电极	—		$n\times10^{-10}$	
	KNO_3	Ni	KNO_3+KSCN	—	铂电极	—		$n\times10^{-9}$	—
15	KSCN,$LiSO_4$	Hg	KSCN	—	石墨电极	—		$n\times10^{-10}$	3
16	KCl,NaCl,LiCl	Cd,Cu,Pb	盐溶液	—	汞膜电极	0.5	10^{-6}		10
17	LiCl	Cd,Pb	NH_4NO_3+CH_3OH	—	悬汞电极	10	$n\times10^{-7}$		—
	LiCl	Cu	NH_4NO_3+CH_3OH	—	悬汞电极	10	10^{-6}		
	Li_2SO_4	Hg	Li_2SO_4	—	石墨电极			10^{-5}	—
18	NaCl	Cu,Pb	HCl+NaCl	—	悬汞电极	0.5	$n\times10^{-6}$	$n\times10^{-9}$	—
	NaCl	Cd	NaCl	—	悬汞电极	10	10^{-5}		
	NaCl	Sb	NH_4NO_3+C_2H_5OH	—	悬汞电极	50	—	—	
19	NaCl,KNO_3,K_2SO_4	Cu,Pb,Zn	盐溶液		悬汞电极			$n\times10^{-9}$	
20	NaCl,KCl,NaOH,B_2O_3	Cu	NH_4NO_3+NH_4SCN	—	悬汞电极	3	10^{-6}		10
21	Na_2SO_4	Zn	NaCl	—	悬汞电极	1	10^{-8}		12～20
22	碱金属盐类	Ag	盐溶液	—	石墨电极		10^{-5}		
23	碱金属卤化物	Cd,Cu,Pb	HCl+NH_4OH	—	悬汞电极	1	10^{-4}～10^{-5}		8～12
24	NH_4F	Cd,Cu,Pb	NH_4F	—	汞膜电极	0.2	10^{-5}～10^{-7}		20
25	NiC_2O_4	Cd,Pb	NH_4OH	—	悬汞电极	1	10^{-5}		10～15
	$Ni(NO_3)_2$	Co	NH_4Cl+NH_4OH+2-亚硝基-1-萘酚	—	石墨电极	0.5	10^{-5}		14
	$Ni(NO_3)_2$	Pb	$Ni(NO_3)_2$+HNO_3	—	石墨电极	5	5×10^{-5}		
	$Pb(NO_3)_2$,$Pb(Ac)_2$	Ag	盐溶液	—	铂电极	2	5×10^{-6}		15
26	铀盐	Cd,Cu,Pb	K_2CO_3	—	悬汞电极	0.1	10^{-6}		10
27	$Zn(Ac)_2$	Pb	$Zn(Ac)_2$	—	悬汞电极	2	$n\times10^{-6}$		6
	$ZnSO_4$	Cr	NH_4OH+NH_4Cl	—	石墨电极	1	10^{-4}		10
28	KOH	Sb Cu,Pb,Zn	HCl KOH	—	汞膜电极	0.2	10^{-5}～10^{-7}		20
	KOH,NaOH	Mn	NH_4Cl	—	石墨电极或铂电极	4	—	—	—

六、有机化合物中微量元素的测定

表 11-22　有机物中杂质元素的测定

编号	分析对象	测定元素	支持电解质	分离、富集、测定方法	电极类型	称样 m/g	测定浓度		相对误差/%
							%	g·ml^{-1}	
1	HCOOH	Pb	酸溶液	—	悬汞电极	125	6×10^{-6}		—
2	$H_2C_4H_4O_6$, $H_2C_2O_4$	Cu,Pb	盐溶液	—	悬汞电极	0.3	$n\times10^{-6}$		15～20
3	$H_2C_4H_4O_6$, $H_3C_6H_5O_7$	Pb	酸溶液	—	汞石墨电极	4	10^{-5}		15
	$H_2C_4H_4O_6$, $H_3C_6H_5O_7$	Sn,S	HCl	—	汞石墨电极	4	10^{-5}		20
	$H_2C_4H_4O_6$, $H_3C_6H_5O_7$	Fe	Na_2S	—	石墨电极	2	10^{-5}		10
	$H_2C_4H_4O_6$, $H_3C_6H_5O_7$	Co	$NaOH$+NH_4OH+2-亚硝基-1-萘酚	—	石墨电极	1	1.5×10^{-5}		10
	$H_2C_4H_4O_6$, $H_3C_6H_5O_7$	Ni	NaOH＋二甲基乙二肟	—	石墨电极	2	10^{-5}		15～20
4	CH_3COCH_3, C_6H_5Cl	Au,Zn	KOH,HBr	—	悬汞电极	25～40	10^{-6}		
5	NiC_2O_4	Cd,Pb	$NiCl_2$	—	汞膜电极	1	10^{-5}		10～15
6	$K_2C_2O_4$, $(NH_4)_2C_2O_4$	Hg,Ag	KSCN	—	石墨电极	1	$n\times10^{-6}$		12
	$K_2C_2O_4$ $(NH_4)_2C_2O_4$	Cd,Cu,Pb	盐溶液	-	汞石墨电极	1	$n\times10^{-6}$		15
7	石油及石油产品	Bi,Cu,Pb	HCl	灰化	汞膜电极	2	10^{-6}		20
8	汽油馏分	Cu,Pb	NH_4Cl+苯+乙醇	不分离	悬汞电极		$n\times10^{-8}$		—

七、生物材料及其他材料中微量元素的测定

表 11-23　生物及其他材料中微量元素的测定

编号	分析对象	测定元素	支持电解质	分离、富集、测定方法	电极类型	称样量/g	测定浓度		相对误差/%
							%	g·ml^{-1}	
1	血	Cu,Pb,Zn	NaF	灰化	悬汞电极	1～2	2×10^{-5}		3～8
	血	Cu,Pb	HCl	灰化	汞石墨电极	1～2		5×10^{-7}	—
	血	Pb	盐溶液	灰化	悬汞电极	1			—
	血,尿	Cd,Pb	乙酸缓冲液	不分离,脉冲极谱	汞石墨电极	—		$4\times10^{-}$[illegible]	-
2	尿	Pb,	HCl	不分离	悬汞电极	10		5×10^{-6}	—
		Tl	乙酸缓冲液+EDTA	不分离	悬汞电极	10		5×10^{-6}	
3	有机物	Bi	—	灰化、离子交换	汞石墨电极	—		2×10^{-8}	—
	鱼类	Cd,Pb	KCl+HCl	灰化	玻璃石墨电极			3×10^{-9}	—
4	植物,土壤	Cd,Cu,Pb,Zn	HCl	熔融	悬汞电极	0.5～1	10^{-5}		—
	土壤	Zn	乙酸缓冲液	不分离	玻璃石墨电极	10	5×10^{-5}	·	—

第四节　电位溶出分析

表 11-24　元素的电位溶出分析

（表中按测定元素的英文字母顺序排列）

编号	测定元素	分析对象	电　极	测定浓度/ mol·L^{-1} (精密度)①	检测限 c/mol·L^{-1} (富集时间/min)②	方法摘要	文献
1	As	尿，海水	镀金铂丝	(1～100)μg·L^{-1}(5%)	0.1μg·L^{-1},(1)	流动注射分析，用电流或化学(AuⅢ)氧化	1
2	As	三氧化锑	玻碳汞膜电极	(0～110)μg·L^{-1}	—	As 被萃取后，再测定	2
3	As	人发	玻碳镀汞电极			流动注射分析	
4	Bi	水	Nafion 修饰电极	10^{-6}～2.5×10^{-9}	5×10^{-10},(10)	$K_2Cr_2O_7$ 为氧化剂	3
5	Bi	大气，废水	玻碳汞膜电极	10^{-6}～10^{-9}	10^{-9},(20)	Bi^{3+} 与 SCN^- 生成络合物后测定	4
6	Bi,Cu,Pb,Sb	水、果汁	玻碳汞膜电极	(5%)	5μg·ml^{-1},(20)	Au(Ⅲ)为氧化剂	5
7	Cd	合成材料	玻碳汞膜电极	(0.1～1)μmol·L^{-1}(3%～8%)	—	恒电流氧化	6
8	Cd、Cu、Pb	合成材料	碳纤维，Au 电极	10^{-5}～10^{-7},(10%)	约 10^{-9},(10)	用 Ar 除去空气	7
9	Cd、Cu、Pb	奶粉、牛奶	玻碳汞膜电极	(0.1～5)μg·L^{-1}Cd,(1～20)μg·L^{-1}Pb,(5～100)μg·L^{-1}Cu,(5%～7%)	1μg·L^{-1}Cd,(1) 4μg·L^{-1}Pb,(1) 8μg·L^{-1}Cu,(30s)	流动注射分析，测定高纯 Zn 中的 Pb	8
10	Cd、Cu、Pb	合成材料	玻碳汞膜电极	(2%～3.5%)		用原子吸收分光光度法进行对照	9
11	Cd、Cu、Pb	谷物	玻碳汞膜电极	Cd、Cu:(10～80)ng·ml^{-1},Pb:(10～1000)ng·ml^{-1},(0.47%)	—	KCl 溶液为支持电解质，Hg^{2+} 为氧化剂	10
12	Cd、Cu、Pb、Zn	饮水	玻碳汞膜电极	(50～1000)μg·L^{-1}	Cd0.6, Cu0.14, Pb1.0, Zn0.5μg·L^{-1},(32)	溶解氧作为氧化剂	11
13	Cd、Cu、Pb、Zn	海水	玻碳汞膜电极	(2%～5%)	—	通 N_2 气除去空气	12
14	Cd、Cu、Pb、Zn	合成材料	玻碳汞膜电极	Zn(0.02～0.35)μg·g^{-1}, Cd、Cu、Pb:(0.08～0.4)μg·g^{-1},(5%～12%)		溶解氧为氧化剂	13
15	Cd、Cu、Pb、Zn	谷物	玻碳汞膜电极	回收率:86%～106%			14
16	Cd、Cu、Pb、Zn	海水		(3%～6%)	Zn,Cu:0.02μg·L^{-1}, Cd:0.01μg·L^{-1}, Pb:0.006μg·L^{-1}(10min)	不需要预处理，可直接测定	15
17	Cd、Cu、Pb、Zn、Mn	水、生物制品	银基汞膜电极	Cd:0.05～1400 Cu:0.2～2800 Pb:0.1～3400 Zn:0.2～6100 Mn:0.5～4800 } ng·ml^{-1}	—	如果加入对氨基苯磺酸能测定 Mn	16
18	Cd,Cu,Zn	海水		(1%)		用阳极溶出伏安法作对照试验	17

续表

编号	测定元素	分析对象	电　极	测定浓度/ $mol \cdot L^{-1}$ (精密度)①	检测限 $c/mol \cdot L^{-1}$ (富集时间/min)②	方法摘要	文献
19	Cd、Cu、Pb	人发	碳纤维汞膜电极	Cd:20～100 Cu:(1.0～5.0)$ng \cdot ml^{-1}$ Pb:20～100	Cd0.9,Cu0.1,Pb1.5$ng \cdot ml^{-1}$(150s)	以 Hg^{2+} 为氧化剂,微分电位溶出测定	
20	Cd、Pb	生物材料	悬汞电极	(2%～10%)	—	流动注射分析,用 N_2 除去溶解氧	18
21	Cd、Pb	全血	碳纤维汞膜电极	(Pb:15%,Cd:2%)	—	流动注射分析,以原吸收法做对照试验	19
22	Cd、Pb	合成材料	碳纤维汞膜电极	(0.01～10)$mg \cdot L^{-1}$,(5%～10%)	—	U-电池(5～20μl),用 Ar 气除去溶解氧	20
23	Cd、Pb	合成材料	玻碳汞膜电极	—	—	—	21
24	Cd、Pb	植物	玻碳汞膜电极	回收率:115%	—	-	22
25	Cd、Pb	全血	—	—	$1\mu g \cdot L^{-1}$,(1)	—	23
26	Cd、Pb	血液	—	—	—	流动注射分析	24
27	Cd、Pb	水、尿	乙酸纤维膜玻碳电极	(4%～5%)	—	恒电流氧化	25
28	Cd、Pb	血清	玻碳镀汞电极	回收率:96.5%	$0.2\mu g \cdot L^{-1}$	用 $K_2Cr_2O_7$ 为氧化剂	26
29	Cd、Pb、Zn	合成材料	碳纤维电极	(0.1～1)$\mu g \cdot g^{-1}$(5%)	—	微分电位溶出法(DPASV)也研究过	27
30	Cd、Pb、Zn	合成材料	玻碳汞膜电极	(Pb、Cd: 0.5%; Zn: 4.5%)	Cd:2×10^{-10},(5)	U(Ⅵ)不干扰测定	28
31	Cd、Pb、Zn	尿	Nafion 修饰电极	(9%)	—	流动注射分析,生物、表面活性物不干扰测定	29
32	Cl	合成材料	金膜电极	(0.025～2)$mg \cdot L^{-1}$(3%)	$0.07mg \cdot L^{-1}$	流动注射分析	30
33	Co	钢材	悬汞电极	0.5ng～0.2$\mu g \cdot ml^{-1}$	$0.1ng \cdot ml^{-1}$,(8)	用丁二酮肟-Co 被吸附在电极上,溶解氧为氧化剂	31
34	Cr	自来水	玻碳汞膜电极	(0～50)$\mu g \cdot ml^{-1}$	$0.5\mu g \cdot ml^{-1}$,(10)	—	32
35	Cu	钢材	玻碳汞膜电极	(0.1～250)$\mu g \cdot ml^{-1}$	$0.5\mu g \cdot ml^{-1}$(10)	试样及 Hg^{2+} 为氧化剂	33
36	Cu	葡萄酒	玻碳汞膜电极	(2%～8%)	—	用 HNO_3 预处理,与原子吸收分光光度法做对照试验	34
37	Cu	蛋	玻碳电极	回收率:97%	2×10^{-10}	溶解氧作为氧化剂,用原子吸收分光光度法对照	35

续表

编号	测定元素	分析对象	电　极	测定浓度/ mol・L^{-1} (精密度)①	检测限 c/mol・L^{-1} (富集时间/min)②	方法摘要	文献
38	Cu、Hg	海螺		回收率Hg:102% Cu:97%	2×10^{-10}	MnO_4^- 作为氧化剂	36
39	Cu、Pb	沉积物	玻碳汞膜电极	Cu:(3～110)μg・g^{-1} Pb:(7～700)μg・g^{-1} (4%)	—	以 Cd 为内标,用氩气除去溶解氧	37
40	Cu、Pb	生态、环境样品	Pt 电极	(5%)	—	—	38
41	Cu、Pb	牛奶	玻碳汞膜电极	(2.8%)	3ng・L^{-1},(16)	—	39
42	Cu、Pb	H_2O_2	玻碳汞膜电极	(0～100)μg・L^{-1},(5%)	10μg・L^{-1},(10)	Hg^{2+} 为氧化剂	40
43	Cu、Pb	葡萄酒	玻碳汞膜电极	Cu:(0～75)ng・ml^{-1} Pb:(0～25)ng・ml^{-1}		间歇、多次扫描	41
44	Cu、Pb	闪锌矿	玻碳汞膜电极	3%～11%	—	需要预处理,进行事先分离,标准加入法测定含量	42
45	Cu、Pb	水	玻碳汞膜电极	Cu:(0.1～5)μg・L^{-1} Pb:(1.0～50)μg・L^{-1} (15%)	Cu:100μg・L^{-1},(1) Pb:1μg・L^{-1},(3)	用原子吸收分光光度法作对照	43
46	Cu、Pb、Sn	罐头食品	玻碳汞膜电极	Sn:(1.0～6.0)μg・ml^{-1} Pb:(0.1～0.6)μg・ml^{-1} Cu:(0.01～0.04)μg・ml^{-1}	Cu、Pb:0.01μg・g^{-1} Sn:0.1μg・g^{-1}	Hg(Ⅱ)为氧化剂,用 N_2 除去溶解氧	44
47	EDTA	水	玻碳汞膜电极	(2.5%)	1μg・L^{-1},(10)	与 Bi(Ⅲ)生成络合物,$K_2Cr_2O_7$ 作为氧化剂	45
48	Fe	葡萄酒	玻碳汞膜电极	(0～150)μg・L^{-1}	5μg・L^{-1},(5s)	用恒电流氧化	46
49	Ge	水、蒜头、矿物	玻碳汞膜电极	10^{-7}～10^{-8}	8.9×10^{-9},(10)	加茜素红,灵敏度增加	47
50	Ge	尿	金膜电极	(0.5～120)ng・ml^{-1},(5.8%)	0.1ng・ml^{-1},(10)	Au(Ⅲ)为氧化剂	48
51	Hg	鱼	金电极	回收率:97%	—	MnO_4^-,Cu(Ⅱ)作为氧化剂	49
52	Hg	合成材料	金电极	(0.4～1.6)μg・g^{-1} (7%)	—	测定了动力学参数,用 IO_4^- 为氧化剂	50
53	Hg	水、大气	玻碳汞膜电极	(0～100)μg・L^{-1},回收率:94%	—	用 MnO_4^-,$Cr_2O_7^{2-}$ 为氧化剂,原子吸收光度法做对照试验	51
54	Hg	合成材料	金电极	(40～800)μg・L^{-1},(5%)	—	动力学方法测定,恒电流氧化	52

续表

编号	测定元素	分析对象	电　极	测定浓度/ $mol \cdot L^{-1}$ (精密度)①	检测限 $c/mol \cdot L^{-1}$ (富集时间/min)②	方法摘要	文献
55	I_2(碘化物)	Lavers	汞膜电极	(3.3%)	10^{-10},(15)	用 Fe(Ⅱ)使沉淀 CuI 还原	53
56	In	闪锌矿	玻碳汞膜电极	(10%～14%)	—	需要预处理分离干扰物质，用标准加入法测定含量	54
57	Li、Ni、Na、K、Mn	合成材料	碳纤维电极或金电极	—	—	—	55
58	Mo(Ⅵ)	海水	玻碳汞膜电极	(0～20)$\mu g \cdot L^{-1}$,(15%)	—	与 8-羟基喹啉生成络合物	56
59	Ni	合成材料	丁二酮肟修饰石墨糊电极	(1.7%)	8$\mu g \cdot L^{-1}$,(8)	不需要除去空气	57
60	NTA(氰乙酸)	天然水，废水	玻碳汞膜电极	(1.5%)	—	与 Bi(Ⅲ)生成络合物，$K_2Cr_2O_7$ 作为氧化剂	58
61	O_2	液体	玻碳汞膜电极	(3%)	<0.4mg $\cdot L^{-1}$	Cd(Ⅱ)被 O_2 氧化还原	59
62		水	玻碳汞膜电极	(2%)	—	—	60
63	Pb	牛奶	玻碳汞膜电极	—	—	不需要预处理	61
64		尿	碳纤维电极	(9%)	—	流动注射分析	62
65		全血	玻碳汞膜电极	(3.4%)	0.9ng $\cdot ml^{-1}$	—	63
66		酱油	玻碳汞膜电极	(10%)		—	64
67		尿	玻碳汞膜电极	(0～150)$\mu g \cdot L^{-1}$,(1.6%)	2$\mu g \cdot L^{-1}$	—	65
68		尿	玻碳汞膜电极	(3%～6%)	2$\mu g \cdot L^{-1}$	以溶解氧为氧化剂	66
69		合成材料	玻碳电极	回收率:97%	2×10^{-10}	溶解氧为氧化剂，用原子吸收法作对照试验	67
70		面粉	—	(7.7%)		—	68
71		饮水	—	(0～100)$\mu g \cdot L^{-1}$,(3%)	0.3$\mu g \cdot L^{-1}$	—	69
72	Pb	葡萄酒	玻碳汞膜电极	(3%～7%)	—	葡萄酒进行消化处理，用原子吸收法对照试验	70
73		气油	玻碳汞膜电极	(4%～8%)	0.07mg $\cdot L^{-1}$	测定有机铅，用原子吸收光谱法做对照试验	71
74		全血	玻碳汞膜电极	回收率:110%	4.3×10^{-6} mmol $\cdot L^{-1}$	—	72
75		水、尿	镀金电极	(5～250)$\mu g \cdot L^{-1}$	0.1$\mu g \cdot L^{-1}$,(10)	—	8

续表

编号	测定元素	分析对象	电 极	测定浓度/ mol·L^{-1} (精密度)①	检测限 c/mol·L^{-1} (富集时间/min)②	方法摘要	文献
76		葡萄酒	玻碳汞膜电极	(4%~7%)	—	用 N_2 除去空气，Hg^{2+} 为氧化剂，原子吸收分光光度法做对照试验	73
77		尿	玻碳汞膜电极	(0.1~10)mmol·L^{-1}	—	用 N_2 除去空气，Hg^{2+} 为氧化剂，可用微分电位溶出法直接测定	74
78	Pb、Sn	果汁、软饮料	玻碳汞膜电极	(5%)	1μg·L^{-1},(16)	甲醇为支持电解质，用 N_2 气除去空气	75
79	Pb、Tl	海水	玻碳汞膜电极	10^{-5}~5×10^{-8},(2%)	—	浓度比：1∶100至100∶1，用标准加入法测定其含量	76
80	Sc	葡萄糖、琼脂	—	回收率：99.8%	2×10^{-8}	EDTA-Cd 比 EDTA-Sc 稳定	77
81	Sn	矿物	玻碳汞膜电极	—	—	Au(Ⅲ)作为氧化剂	78
82	Tl	煤灰	玻碳汞膜电极	(10%)	—	试样作为氧化剂	79
83	Zn	废水				加入镓盐消除 Cu 的干扰	80
84	Zn	血浆	玻碳汞膜电极	(0.02~1)μg·g^{-1}	—	用原子吸收分光光度做对照试验	81
85	Zn	黄铜	玻碳汞膜电极	(10%)	—	用 Cu 净化剂净化气体，用标准参考物质对照	82
86	Zn	血清	玻碳汞膜电极	(700~1110)μg·L^{-1},(3.8%)	—	溶液 pH11，Hg^{2+} 为氧化剂	83
87	Zn	血液	玻碳汞膜电极	(0.1~20)mg·L^{-1}	—	溶解氧为氧化剂	84
88	Zn	毛发	银基汞膜电极	(0.1~20)mg·L^{-1}	—	溶解氧为氧化剂，在磷酸缓冲底液(pH7.5)中	85

① 测定浓度，除 mol·L^{-1}之外，以其他方法表示的浓度直接列在表中；精密度是以相对标准偏差表示。

② 检测限和富集时间分别以 mol·L^{-1}和 min 表示，其他单位直接列在表中。

本表参考文献：

1 Huang H，Jagner D，Renman L. Anal Chim Acta，1988；207：37~46

2 Yang P Li. D. Jinan Daxue Xuebao，1989；1：31~36，59

3 金利通等．分析试验室，1990；9 (2)：12

4 王水辉等．分析化学，1987；15：31

5 Wang E，Sun W，Yang Y. Anal Chem，1984；56：1903~1906

6 Wang J，Tian B. Anal Chem，1993；65：1529~1532

7 Baranski A S，Quon H. Anal Chem，1986；58：407~412

8 Zhou J, Mei Q, Zhang S, Yuan X. Gongyye Weisheng Yu Zhiyebing, 1992; 18: 173～176

9 Almestrand. L., Jagner D. Renman L. Talanta, 1986; 33: 991

10 王国顺等. 分析试验室, 1989; 8 (6): 58

11 郭学文. 分析化学, 1983; 11: 362

12 Obiols J, Ribera L. Afinidad, 1984; November-December, 513～517

13 Cladera A., Estela J M, Cerda V. J Autom Chem, 1990; 12, 108～112

14 Wang. Y. Shanghai Huanjing Kexue, 1990; 9: 31

15 Wu G. Xiamen Daxue Xuebao Ziran Kexueban, 1986; 25: 734～736

16 孙勤枢等. 分析化学, 1991; 19: 1408

17 Yuan Y, Wang Y, Gao C. Haiyang Yu Huzhao, 1993; 24: 45～50

18 Rozali bin Othman M, Hill J O, Magee R. J Fresenius Z Anal Chem, 1987; 326: 350～353

19 Almestrand L., Jagner D., Renman L. Anal Chim Acta, 1987; 193: 71～79

20 Frenzel W. Anal Chim Acta, 1987; 196: 141～152

21 Cladera A. Estela J M, Cerda V. Talanta, 1990; 37: 689～693

22 Yin T. Turang Xuebao, 1991; 28: 108～114

23 Ostapczuk P. Clin Chem, 1992; 38: 1995～2001

24 Zie Y, Huber C O. Anal Chim Acta, 1992; 263: 63～70

25 Aldsstadt J H, Dewald H D. Anal Chem, 1993; 65: 922～926

26 漆德瑶等. 分析化学, 1992; 20: 862

27 Schulze G, Frenzel W. Anal Chim Acta, 1984; 159: 95～103

28 Pereira-Ramos J P, Chivot J, Sarantopoulos F, Godard R. Analusis. 1984; 12: 249～255

29 Huang, H. Jagner D. Renman L. Anal Chim Acta, 1988; 207: 17～26

30 Xie Y. Huber C O. Anal Chem, 1991; 63: 208～212

31 张国荣等, 冶金分析, 1991; 11 (6): 1

32 Jaya S, Rao T P, Rao G P. Bull Electrochem, 1986; 2: 131～133

33 王志成等, 分析化学, 1984; 12: 796

34 Mckinnon A, Scollary G. Analyst, 1986; 111: 589～591

35 Feng D. Zhou J, Feng J, Chen, J. Jinan Daxue Xuebao Ziran Kexueban, 1991; 12: 56～60

36 Zhou J, Feng D, Li Y, Xie Y. Jinan Daxue Xuebao, 1989; 3: 52～56

37 Pheiffer Madsen P, Drabaek I, Sorensen, J Anal Chim Acta, 1983, 151; 479～482

38 Zhu. C, Yan H. Huanjing Kexue, 1985; 6: 28～32

39 Manino S, Bianco M. Riv Soc Ital Sci Aliment, 1986; 15: 393～396

40 黄伟成等. 分析化学, 1987; 15: 574

41 金利通等. 分析试验室, 1988; 7 (2): 14

42 Xia Y H, Chou T C, Mo J Y. Anal Chim Acta, 1989; 222: 263～268

43 Jagner D, Sahlin E, Axelsson B, Ratana-Ohpas R Anal Chim Acta 1993; 278: 237～242

44 王国顺等. 化学学报, 1984; 42: 283

45 Fayyad M, Tutunji M, Taha Z. Anal Lett 1988; 21: 1425～1432

46 Mannino S Brambilla M. Ital J Food Sci. 1992; 4: 47～51

47 Dexiong F, Peihui Y, Zhaoliang Y. Talanta, 1991; 38 (12): 1493～1498

48 秦文华等. 分析化学, 1992; 20: 1361

49 Wang S, Lin Q, Zhou J, Feng D. Jinan Daxue Xuebao, 1989; 1: 80

50 Cladera A, Estela J M, Cerda V. J Electroanal Chem, 1990; 288: 99～109

51 Zhang Y, Han J. Zhonghua Laodong Weisheng Zhiyebing Zazhi, 1990; 8: 350～351

52 Cladera A, Estela J M and Cerdà V. Talanta, 1991; 38: 1475～1479

53 Teng J, Feng D, Zhou D. Jinan Liyi Xuebao. 1988; 3: 41～45

54 Psaroudakis S V, Efstathiou E, Hadjiioannou T P. Anal Lett, 1989; 22: 1753～1763

55 Coetzee J, F Ecoff J M. Anal Chem, 1991; 63: 957～963
56 Hua C, Jagner D, Renman L. Anal Chim Acta, 1987; 192: 103～107
57 Trojanowicz M. Matuszewski W. Talanta. 1989; 36 (6): 680～682
58 Fayyad M. Anal Chem, 1987; 59: 209～211
59 Fayyad M, Tutunji M, Ramakrishna R S, Taha Z H A. Analyst, 1986; 111: 471～473
60 Fayyad M, Tutunji M, Ramakrishna R S, Taha Z. Anal Lett, 1987; 20: 529～535
61 Mannino S, Bianco M, J Micronutr Anal, 1985; 1: 47～53
62 Huang H, Jagner D, Renman L. Talanta, 1987; 34 (6): 539～542
63 Zhou J, Yu X, Zhang S. Gongye Weisheng Yu Zhiyebing, 1988; 14, 15: 29～32
64 Xiang Y. Zhongguo Tiaowiepin, 1988, 4: 28～30
65 Sun X, Zhang M Guo S. Huaxi Yike Daxue Xuebao, 1989; 20: 324～326
66 线引林等. 工业卫生与职业病, 1989; 15 (4): 226
67 Labar C, Muller R, Lamberts L. Electro-chim Acta, 1991; 36 (14): 2103～2108
68 Suturovic Z Marjanovic N. Zito Hleb, 1992; 19: 215～219
69 Wang J, Tian B. Anal Chem, 1992; 64: 1706～1709
70 Marin C, Ostapczuk P. Fresenius J Anal Chem, 1992; 343: 881～886
71 Jagner D, Renman L, Wang Y. Anal Chim Acta, 1992; 267: 165～169
72 Sun B, Yang S. Huanjing Wuran Yu Fangzhi, 1992; 14: 30～32
73 Froning M, Mohl C, Ostapczuk, P. Fresenius J Anal Chem, 1993; 345: 233～235
74 刘定球. 职业医学, 1990; 17 (1): 37
75 Mannino S. Analyst, 1983; 108: 1257～1260
76 Jaya S, Prasada Rao T, Prabhakara Rao G. Talanta, 1985; 32: 1061～1063
77 Wang S, Lin Q, Zhou J, Feng D, Li D. Jinan Daxue Xuebao, 1989; 1: 80～81
78 Wang E, Sun W. Anal Chim Acta, 1985; 172: 365～370
79 Hoyer B, Skov H. J, Kryger L. Anal Chim Acta, 1986; 188: 205
80 Bogoslovskii V V, Gabor Klatsmanyi P., Pungor E. Magy Kem Foly, 1984; 90: 282～284
81 王紫微等. 中华预防医学杂志, 1987; 21 (5): 297
82 Psaroudakis S V, Efstathiou E. Analyst, 1989; 114, 25～28
83 王德强等. 分析化学, 1991; 19: 1104
84 周键英. 临床检验杂志, 1990; 8 (1): 34
85 舒高亭等. 职业医学, 1990; 17 (4): 235

参 考 文 献

1 王国顺, 吕荣山, 施清照译著. 电化学分析-溶出伏安法. 北京: 中国计量出版社, 1988; 5～125
2 王国顺, 马敏辉, 严建芳, 化学学报, 1984; 42 (3): 283; 1986; 44 (8): 821
3 高鸿. 南京大学学报 (化), 1962; 75
4 Peter T, Kissinger and Willian R Heineman. Laboratory Techninques in Electroanalytical Chemistry. 2nd Edition, New York: Marcel Dekker Inc. 10016 1996: 293～469
5 董绍俊, 车广礼, 谢远武. 化学修饰电极. 北京: 科学出版社, 1995
6 金利通, 仝威, 徐金瑞, 方禹之. 化学修饰电极. 上海: 华东师范大学出版社, 1992
7a Kalcber K. Electroanalysis, 1990; 2: 419
7b Kalcherk Kauffmann J M, Wang J et al., Electroanalysis, 1995; 7 (1): 5
8 王国顺, 彭图治, 沈报恩. 分析化学, 1993; 21 (7): 779
9 Schulze G, Frenzel W. Anal Chim Acta, 1984; 159: 95
10 Peng Tuzhi, Wang Guoshun, Li Huiping et al. Analytical Letter, 1995; 28 (3): 395
11 彭图治, 王国顺, 沈报恩. 化学学报, 1993; 51: 804
12 КАПЛИН А. А., Заводская Лаборатория, 1977; 4: 385

13 金利通，今威，徐金瑞等. 化学修饰电极. 上海：华东师范大学出版社，1992：21
14 Gross M，Jordan J. Pure and Appl Chem，1984；56（8）：1095
15 Motta N，Guadalup A R. Anal Chem，1994；66：566
16 Durst R A，B Äumner A J，Andrieux C P. Pure and Appl Chem，1997；69（6）：1317
17 McCreery R L，Rice R J. J Electroanal Chem，1991；310：127
18 Paleček E，Jelen F. Anal Chim Acta，1993；273：175
19 Ko J M，Rhee H W. J Electrochem Soc，1990；137：905
20 钱江红，刘永成. 科学通报，1992；4：327

第十二章 电化学生物传感器

生物传感器将分析化学和生物学的技术及方法结合在一起，通常由一个高选择性的生物元件和一个物理换能器组成。电化学生物传感器则是由生物元件和电化学传感器组成。在生物传感器发展的初期阶段，主要是以酶作为催化剂制成电极，用于临床测定葡萄糖含量。此后，测定不同样品和各种不同用途的生物传感器层出不穷。目前，所用的特效性生物元件不仅包括各种酶，还包括多种抗原、抗体、微生物和动植物组织。电化学传感器主要采用各类伏安电极、离子选择性电极和各种经过化学修饰的固体电极等。在电化学生物传感器的研制过程中，采用了多种现代生物技术和化学修饰技术，使其分析性能不断提高，使用范围不断扩大。

第一节 固化酶电化学生物传感器

固化酶电化学生物传感器（酶电极）是指一类将酶固化在电极表面制成的生物传感器，这与早期电极浸入酶溶液中进行选择性测定已有本质上区别。在生物传感器领域中，固化酶电极占有重要的位置。一方面，该传感器由酶与电极这两个生物学和化学概念“杂交”在一起，组成了具有特殊优点的分析仪器；另一方面，酶电极是生物传感器中研究最多和开发最早的一类产品。这类传感器把固化酶层和化学传感器结合在一起，不仅具有不溶性酶体系的优点，而且具有电化学电极的高灵敏度。在很多实际分析中采用酶电极能够省去样品预处理手续，直接在复杂试液中进行快速组分测定。

把酶固化在电化学电极的表面，克服了过去使用可溶性酶所碰到的一系列问题，如稳定性差、精密度不高、线性范围狭窄和成本昂贵等。固化酶的优点，如重复使用、稳定性好、对抑制剂和活化剂不敏感和经济性等，加之酶本身的特效反应性和灵敏度，为酶电极提供了广阔的应用前景。目前，一些酶电极已日趋成熟，发展成为选择性好，使用方便，并能适合于多种分析测试需要的商品。部分商品酶电极见表 12-1。

表 12-1 部分商品酶电极

生产厂家及国别	仪器名称	电极特征
Universal Sensors，美国	酶电极	各种 NH_3，O_2 和 H_2O_2 固化酶电极
Beckman，美国	GA2	O_2葡萄糖氧化酶电极
Liston Scientific Co. 美国	Eskalab ECS	H_2O_2 葡萄糖氧化酶电极
Yellow Springs Instrument Co. 美国	葡萄糖和 YSI 工业分析仪	H_2O_2 固化氧化酶检测器
Medisense，英国	Exactech	葡萄糖氧化酶二茂铁电极
Setric G. I.，法国	Microzym-L	L-乳酸和 D-葡萄糖电极
Seres，法国	Enzymat	H_2O_2 葡萄糖氧化酶和乳酸氧化酶电极
Solea-Tacussel，法国	Glucoprocessor	H_2O_2 葡萄糖氧化酶和乳酸氧化酶电极
Radelkis Electrochem.，匈牙利	Electrode set	O_2 葡萄糖氧化酶电极
VEB-MLW Purfgcratc-Medingen，德国	ECA 分析仪	H_2O_2 葡萄糖氧化酶和乳酸氧化酶电极
Omron Toyoba，日本	Diagluca	H_2O_2 葡萄糖氧化酶电极
Fuji Electrfic Co. 日本	Gluco-20 和淀粉酶葡萄糖分析仪	H_2O_2 葡萄糖氧化酶，尿酸酶电极
Kyoto Daiichi Kagaku，日本	Glucose Auto 和 Stat GA-1120	H_2O_2 葡萄糖氧化酶电极

一、酶电极结构

酶电极由带有酶薄层的电化学传感器构成。通常，在酶层和溶液之间，酶层和电极之间，或者同时在两个界面上固定有半透膜。制成的电极能够在未经预处理的样品溶液中进行测试，因为电极的测定准确度与溶液的颜色和组成无关。

当酶电极浸入被测溶液时，待测底物进入酶层的内部，并参加反应，大部分酶反应都会产生或者消耗一种电极可测定的物质，这种酶反应的结果是使反应物和产物的浓度都发生变化。经过一段时间后，产物的生成速度和反应物的消耗速度趋于平衡，反应达到稳态。电活性物质的浓度可以通过电位法和电流法进行测定，所得电化学信号与待测底物的浓度有一定关系。酶电极的响应可以通过达到稳态时的电信号值进行测量，也可以将其转变为时间函数进行测量。总之，一支适合分析应用的酶电极必须有一个经过慎重选择的生物催化元件和与之匹配的电化学传感器。

（一）生物催化元件

葡萄糖氧化酶（GOD）第一个被用来与电极结合制作传感器，至今它仍然是实际分析和传感器研制中最常使用的酶。葡萄糖氧化酶是由含有酶蛋白的黄腺嘌呤二核苷酸（FAD）构成，它催化了葡萄糖与氧作用生成葡萄糖酸的反应。葡萄糖氧化酶使用方便，在水溶液中非常稳定，并具有高度的选择性。这些优良的性能加之临床医学对葡萄糖分析的迫切需要，正是分析化学家投入大量精力研制和发展葡萄糖传感器的原因。从电化学的角度来看，研制这类传感器也是令人感兴趣的，因为葡萄糖氧化酶和其他氧化酶一样，是以氧作为电子受体的，而氧的消耗可以很方便地利用 Clark 型氧电极进行测定。

另一些氧化还原酶（脱氢酶）并不使用氧，而是以其他物质作为电子受体，例如尼克酰胺腺嘌呤二核苷酸（NAD^+）或尼克酰胺腺嘌呤二核苷酸磷酸（$NADP^+$）等辅酶。这些辅酶也能够和电化学传感器结合在一起，它们即可以从外部提供，也可以把它们固化并再生使用。目前已有大约 250 种高度特效性的脱氢酶作为商品供应。水解酶是另一类可与电位型传感器结合使用的酶，在它们的催化作用下，C—O，C—N，C—C 和其他一些键因水解而断裂，新一代的转移酶和合成酶也可以用来制备生物传感器。

已有多种酶被用来制备酶电极。在某些情况下，酶反应可以有多种途径，人们可以根据所需检测的电活性物质加以选择。理想的酶电极使用一种酶，检测主要的底物-酶反应。例如葡萄糖氧化酶电极，仅使用葡萄糖氧化酶，电极上的主要反应为该酶与葡萄糖之间的反应。如果主要的底物-酶反应不能为电化学方法所检测，或者需要对信号进行放大，则传感器中也可能采用两种或三种酶反应。测定蔗糖含量的酶电极就是一种多酶生物传感器。为了提高酶电极的灵敏度和选择性，需选择纯度高、适应性强的高活性酶。

（二）电化学传感器

选择合适的电化学传感器必须考虑以下几方面的情况：其一是待测底物的性质（如离子性和氧化还原性）；其二是电极最终的形状（如是否需要制成微电极等）；其三是选择性、灵敏度和测定速度；其四是精确度和稳定性。最常见的传感器采用电位或电流模式。电流型酶电极，由于消耗酶反应中的某一特定产物，所以比起电位型酶电极具有更宽的线性范围和更大的表观米氏常数（K_m）。

1．电位型传感器

在电位型传感器中，膜（玻璃、固态、液态）选择性萃取一带电组分进入膜中，从而在

传感器内充溶液和样品溶液（酶层）之间产生电位差。传感器的电位遵从能斯特公式，与被测物浓度的对数成正比关系。

目前，已有多种离子选择电极，如 F^-、I^-、S^{2-}、CN^-、NH_4^+ 和 H^+ 电极，与葡萄糖氧化酶、过氧化物酶、尿素酶和过氧化氢酶成功地结合在一起，制成酶传感器。然而，采用碘离子传感器测定葡萄糖时，常常会碰到以下几种干扰：其一是对碘离子电极本身的干扰（例如溶液中存在 SCN^-、S^{2-}、CN^-、Ag^+等离子）；其二是样品中可氧化物质的干扰（例如血样中存在的尿酸、酪氨酸、抗坏血酸、铁（Ⅱ）等），这些物质改变了碘离子氧化为碘的平衡关系，pH 电极和氟离子选择电极是最灵敏的商品选择电极，已经被用来制作多种生物传感器。

在电位型离子选择电极中，气敏电极占有特殊的地位，因为采用选择性气体透膜（如聚乙烯，特氟隆膜）可以很方便地使电极具有显著的选择性，电位型 NH_3 和 CO_2 气体选择电极，选择性好，已成为目前最常用的电极。典型的生物催化电位型气敏电极由 pH 玻璃电极，参比电极和气体透膜组成。在玻璃电极和膜之间有一薄层，内充碳酸氢钠溶液（用于二氧化碳传感器）或氯化铵溶液（用于氨传感器）。当电极浸入含有待测底物的溶液中，酶反应过程产生了气体（CO_2、NH_3），当这些气体向电极内扩散时，通过酶层和透气膜，并溶解在内充溶液中，由于内充液 pH 的变化而产生了体系的电位响应。通常，这类响应与底物浓度在 1×10^{-5} $mol\cdot L^{-1}$至 $0.1mol\cdot L^{-1}$之间有线性关系，响应时间大约（1～10）min。但是，测试后电极基线的恢复也需要同样长的时间。在实际分析中，这类电极所受到的干扰是较少的，因为只有那些能够穿过选择性透气膜，并对内充溶液 pH 产生影响的可溶性样品组分，才会对测定产生干扰。

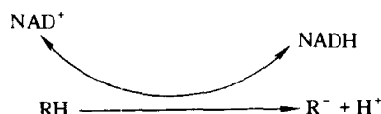
2. 电流型传感器

电流型传感器通常在选定的某一电位下，检测工作电极与参比电极之间通过的电流。因此，这类传感器一般采用双电极体系。然而，在一些高阻介质中使用时（如醇类和有机溶剂等），最好采用三电极体系。电流型传感器对底物浓度有较宽的线性响应，但这类传感器要求酶反应的反应物或产物中必须有一个电活性物质（可氧化或可还原物质）。一个理想的电流型传感器应具有高度稳定性、低背景电流和快电子转移速率等特点。

铂电极对过氧化氢氧化和氧的还原具有催化作用，这类电极常常作为生物催化剂的基体电极。新型的碳质电极（如玻碳和其他碳电极），包括各种修饰电极的应用，给电流型酶电极研究注入了新的内容。采用适当的化学试剂和方法修饰电极表面，使之具有某些特性，是这类传感器研究的另一热点。近年来，电极修饰技术的进展已经能够加速电化学反应速率，防止电极表面污染及对电极反应的干扰，并且能够对酶的固化阶段更好地进行控制。

为了防止在电极表面由于生物蛋白氧化还原行为迟钝而引起问题，已在酶电极中引入了氧化还原中间体。许多涉及氧化还原反应的酶都有一些被蛋白质基体包裹的电活性中心（例如血红素、黄素等），由于基体蛋白阻碍了电子与电极之间的有效转移，使氧化还原反应速度迟缓，甚至不能进行。脱氢酶电极和氧化酶电极的例子可以说明上述现象。

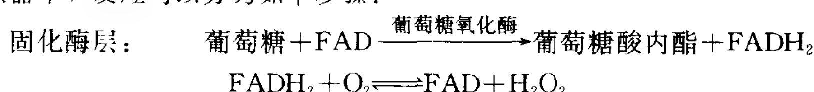
假定含有尼克酰胺腺嘌呤二核苷酸（NAD^+）的脱氢酶催化了底物 RH 的氧化：



如果电极表面的还原态辅酶NADH能够直接被电极氧化，上述反应就可以连续进行。然而，辅酶虽然是松散地键合在酶蛋白上，但却深深地嵌入其中，以至氧化还原中心与电极之间的转移并非容易，往往需要很高的过电位来克服这种由蛋白质产生的反应障碍和空间位阻。同时，NADH在电极上的氧化常会引起不需要的副反应，包括部分NAD^+的离解。这些反应产物往往引起电极表面污染，从而进一步减慢了电子的异相转移速率。因此，已研制了几种带有中间体的电化学传感器，这些传感器中含有一些特殊化合物，如吩嗪等，它们催化了脱氢酶中尼克酰胺辅酶的再生。

同样的问题也出现在含有黄腺嘌呤二核苷酸（FAD）的氧化酶电极中。在经典的葡萄糖传感器中，反应可以分为如下步骤：

固化酶层：



$$\text{葡萄糖} + FAD \xrightarrow{\text{葡萄糖氧化酶}} \text{葡萄糖酸内酯} + FADH_2$$

$$FADH_2 + O_2 \rightleftharpoons FAD + H_2O_2$$

电极：



$$H_2O_2 \rightleftharpoons O_2 + 2H^+ + 2e$$

在酶的催化下，葡萄糖发生氧化；同时，葡萄糖酶的FAD辅酶被还原。溶液中的氧将此辅酶再生为氧化态，而氧本身被还原为过氧化氢。葡萄糖氧化酶中两个FAD分子紧紧地嵌入并键合在$M_r \approx 150000$的酶蛋白基体上，酶的这种特殊结构阻碍了活性中心的直接电子转移。采用氧化还原中间体来代替氧作为电子受体，提供了一个解决上述问题的潜在办法。在这个方案中，氧不再需要，过氧化氢也不再产生，而在中间体上进行氧化还原反应。同时，选择适当的中间体还可以大大减少其他电活性物质的干扰。

选择一个适合的氧化还原中间体应考虑以下几方面：首先，它应当对pH和氧不敏感；其次，能与酶作用点产生快速的互相反应和具有快速电化学行为；再者，其本身应当容易固化在电极上。可溶性的中间体，如铁氰化物和苯醌，已有应用。但更为成功的例子是几乎不溶于水的二茂铁及其衍生物，用它们作为氧化还原中间体制成的酶电极已经可用于实样分析。其他一些有机化合物，如四硫富瓦烯（TTF）和四氰苯醌二甲烷（TCNQ）也是制备酶电极和免疫电极有用的氧化还原中间体。

二、酶电极发展过程

1962年，Clark和Lyons提出把酶和电极结合在一起的设想。Updike和Hicks于1967年报道了测定生物组织和溶液中葡萄糖的第一支酶电极。此后，各种酶电极不断出现，其中一些电极发展成为商品电极。从电流型葡萄糖电极和电位型尿素电极的研制发展过程，可以看出这个不断扩展领域的总体趋势。

（一）电流型葡萄糖电极

在电流型传感器中，酶反应的速度是通过直接记录在电极界面上出现的电流（电子转移）来进行监测的。辅酶（或酶的辅助因子）在电极表面的催化氧化还原行为可以直接通过电极进行检测，但是，它们的活性氧化还原中心往往被厚厚的蛋白质层包裹，这就阻止了酶活性中心与裸电极之间的电子转移。根据电极在葡萄糖被酶降解过程中所检测的中间物质，可将电流型酶电极分为不同类型的三代（图12-1）。

1．第一代电极

所谓第一代葡萄糖电极是指电极检测酶反应过程中氧的消耗和过氧化氢的产生：



$$\text{葡萄糖} + O_2 \xrightarrow{\text{葡萄糖氧化酶}} \text{葡萄糖酸内酯} + H_2O_2$$

在 Updike 和 Hicks 的开创性工作中，葡萄糖氧化酶保持在“极谱”氧电极（实质上为 Clark 氧电极）上一层丙烯酰胺胶体中，电极的电流输出是由氧在铂电极上还原而产生的。因此，该电流是氧浓度的函数。当氧的供应不受速率限制，并且葡萄糖浓度低于 GOD 的表观米氏常数（K_m）时，葡萄糖浓度和氧浓度降低（即电流的减少）之间有线性关系。目前，新研制的电极已经可以避免由于流速变化而产生的干扰（采用微铂电极），以及由于氧浓度波动而产生的不稳定读数（采用双电极示差输出，其中一支电极含有活性酶，另一支则为非活性酶）。

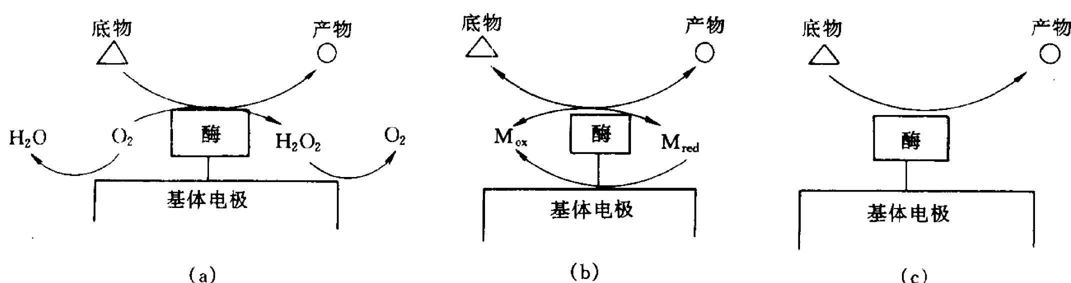
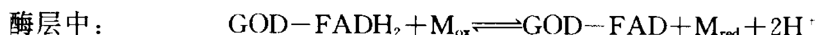


图 12-1 三代电流型电极示意图
(a) 第一代；(b) 第二代；(c) 第三代

第一代葡萄糖电极中，也有一些是检测酶反应的产物过氧化氢。具体做法是在选定的电位下（例如+600mV，相对于 Ag/AgCl）记录 H_2O_2 的氧化电流。这种设计防止了由于氧浓度变化而引起的误差，而且更加灵敏。今天，大部分采用固化酶的商品葡萄糖电极仍然采用检测氧的消耗和过氧化氢生成的形式。

2. 第二代电极

第二代葡萄糖电极采用了以氧化还原中间体作为电子受体的结构形式，这些电子受体能够从酶的氧化还原中心迅速传送电子到工作电极的表面：

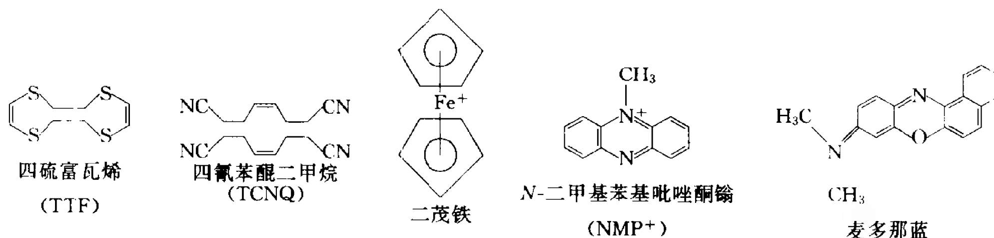


酶层中：　$GOD-FADH_2+M_{ox} \rightleftharpoons GOD-FAD+M_{red}+2H^+$



电极上：　$M_{red} \rightleftharpoons M_{ox}$

采用电流法检测还原态氧化还原中间体（M_{red}）的生成速率。在这个催化反应中，中间体首先与还原态酶发生反应，然后扩散出酶层，在电极表面进行快速电子转移反应。早期的酶传感器采用可溶性氧化还原中间体，例如铁氰化物。进而出现了无可溶性试剂的传感器，例如采用物理和化学方法把中间体固定在电极表面或内部。在使用中间体的电极中，有机金属化合物电极具有独特的结构。由于这些导电化合物电极具有室温呈金属状，很容易被机械加工成各种需要的形状。这些电极本身就是氧化还原中间体，有机金属化合物在电极表面缓缓溶解，并参与反应。其他的材料也可制备中间体电极，例如将苯醌混入碳糊之中。一些氧化还原中间体的结构如下：



采用憎水高分子化合物固化，可以减少氧化还原中间体从传感器渗漏到溶液中，进一步还有将中间体化学修饰到电极表面和电极的高分子聚合物里，以及直接修饰在酶体上的改进方案。在后一种情况下，中间体在酶和电极之间进行电子传递。与常规的生物传感器相比，采用氧化还原中间体的酶电极显示了许多优点，例如，在测定中对氧浓度不敏感、可以在无氧环境下操作和测定浓度线性范围加宽等。由于中间体具有较低的氧化还原电位，工作电极可以在较低的电位下测定，从而减少了其他电活性物质的干扰。

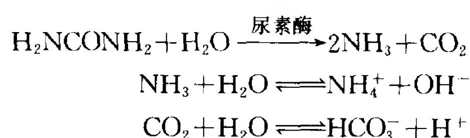
3. 第三代电极

在第三代葡萄糖电极中，酶的氧化还原中心和电极表面直接进行电子转移，因此可以认为是一种无中间体的酶电极。由于涉及蛋白质包络结构这一固有的困难，除了细胞色素 b_2 和过氧化物氧化酶有机金属电极外，只有少数成功的报道。在众多的文献中，要精确地认定所报道电极的反应机理是很困难的。由于不能判断酶是否直接在电极上进行氧化或还原，还是经过了一个中间过程，所以难以将这类电极从文献中一一摘录。

（二）电位型尿素电极

电位型酶电极是由生物敏感元件和适当的传感器组成的分析仪器。常用的传感器有玻璃 pH 电极、离子选择性电极（ISE）、固态 pH 电极、氧化还原电极和气敏电极。在测定过程中，电极界面对酶反应生成或消耗的某些组分的稳态浓度产生响应，电位型转能器 ISE 和离子选择性场效应晶体管（ISFET）对底物浓度产生对数关系响应。虽然涉及到电位型传感器上生物元件的反应本质各有特色（如生物催化、免疫反应等），但是所检测的信号都是由于生物反应而引起的电位变化。最初的换能器是离子选择性电极（通常是膜电极），在电流为零时，相对一个参比电极，测量离子选择性膜在两相溶液之间产生的电位。

尿素在酶电极上为尿素酶所降解：



$$H_2NCONH_2+H_2O \xrightarrow{\text{尿素酶}} 2NH_3+CO_2$$
$$NH_3+H_2O \rightleftharpoons NH_4^++OH^-$$
$$CO_2+H_2O \rightleftharpoons HCO_3^-+H^+$$

已有许多种不同的传感器用来监测上述反应。

第一支尿素电极是将尿素酶固化在尼龙网上的聚丙烯酰胺胶体中，该网放置在铵离子选择电极上。此后，对电极进行了改进，采用赛璐酚膜覆盖在含有酶胶体上，以防止尿素酶渗漏到溶液中。这种改进的电极可以使用 21 天而不减少活性。

为了进一步提高电极的选择性，有报道将固化在聚丙烯胶体中的尿素酶与硅橡胶基的无活菌素铵离子选择电极结合在一起。此外，采用戊二醛将尿素酶直接聚合在Orion 氨气敏电极膜上，也使选择性得到改善。在酶反应层中生成了足够量的氨。甚至在 pH 低至 7～8 时，也可以在大量 Na^+和 K^+存在下直接测定尿素，响应时间大约为（2～4）min。用物理方法固定尿素酶，并通过玻璃 pH 电极测定溶液酸度变化的尿素电极已有报道。该电极对尿素的响应时间为（7～10）min，线性范围（5×10^{-5}～1×10^{-2}）$mol\cdot L^{-1}$。

另一种尿素电极由覆盖了尿素酶的二氧化碳电极制成，测定尿素/酶反应的第二产物 HCO_3^-，Na^+和 K^-对此电极没有干扰，线性范围（1×10^{-4}～1×10^{-2}）$mol\cdot L^{-1}$。

对 pH 变化敏感的金属导线，例如锑，可以涂布尿素酶，并用来测定血样中的尿素。采用选择性透气膜覆盖锑表面，可以改善电极的选择性。这种微电极的线性浓度响应范围（1×10^{-4}～

1×10^{-2})mol・L^{-1}，响应时间为（30～45）s。与商用气体膜电极相比，该电极基线恢复更为迅速。

由戊二醛固化尿素酶与阳离子选择性电极组成的酶传感器可检测浓度范围（1×10^{-5}～0.1）mol・L^{-1}，该电极已在研究各种污染物对酶产生的抑制中获得了成功应用。

各种测定铵离子的固体电极与尿素酶组合，也用来测定尿素。这类电极由覆盖无活菌素-PVC膜的导电树脂（环氧＋石墨粉）构成。

80年代，Caras和Janata设计的青霉素传感器由一个对pH敏感的离子选择性场效应晶体管（ISFET）和一个固化酶场效应晶体管（ENFET）组成。用覆盖固化酶的场效应管来测定尿素也是可能的。当前这方面的研究热点集中在改进固化酶场效应管（ENFET）的结构和特性。虽然ISFET有很多令人感兴趣的特点，但在测定中需要补偿样品pH及缓冲能力的变化，这一问题成为ENFET迅速发展的障碍。

（三）存在问题和对策

酶电极采用生物材料制作，并用于生物样品测定，常常会碰到一些特殊的问题：如酶的固化、复杂物质干扰以及电极表面因污染而钝化（中毒）。常规电极一般采用微型薄膜来解决这一系列问题。但在实际测试过程中，膜的使用也受到限制：例如，反应物和产物复杂的扩散途径难以控制，反应中再生酶的固化也是一个问题。减少生物催化层（酶层）的厚度可以显著改善上述情况。

酶可以物理吸附在“多孔”铂电极和碳电极上，或者进一步通过化学方法把它们联结在固体电极的表面官能团上，把酶直接联在电极基体上也是一种很好的方法。上述电极结构使酶的活性点和电极表面之间获得了最佳的分子接触，并且极大地减少了固化酶层内的传质过程。

把酶嵌入导电聚合物内，以改进和控制固化过程也有报道。这种技术有利于电极微型化，更精确地控制膜厚度、均相性和重现性。

三、固 化 技 术

把酶物理涂布在电极表面并保持其活性有两种方法即共价法和非共价法。最简单的方式是把“可溶性”酶作为一个薄层覆盖在电极表面作为半透膜。这种方法已经用来制作传感器，但是这类酶电极往往稳定性差，并且需要大量的酶。把酶用物理和化学方法固化在电极上，可使传感器具有较高的稳定性并减少外来干扰。较好的酶固化方式有：

① 把酶包埋在电极表面的惰性聚合物基体内；

② 采用双官能团偶合试剂把酶自身或与另一种大颗粒（如蛋白质）交联在一起，并作为一薄层固化在电极表面；

③ 采用偶合试剂将酶直接联接在电极表面或覆盖于电极表面的不溶性膜层上。

简单地把酶直接物理吸附在不同电极材料上，也可以制备许多稳定的传感器。

在实际测试过程中，由于各种大小不同的分子与吸附或化学固化的酶互相作用，所以选择适合的固化方式具有重要意义。大分子几乎不能扩散到包埋酶的生物催化层中，因此要分析大分子物质（如蛋白质），必须使用表面附着酶。各种型式的酶都可以用来分析小分子底物，例如葡萄糖和尿素。每一种酶在结构和活性上都是各异的，固化处理的一般原则是要保证酶官能团的活性，因为这些基团是酶催化活性的本质。如果在固化处理过程中导致了酶失活，也就失去了固化的意义。

在酶固化过程中，一个重要的事实是酶层越薄、活性越大，传感器响应越快、越灵敏。一般来说，保护性选择膜必须放置在电极头部的外层，理想的固化层是一非常靠近电极表面，薄而均匀的酶层。外层膜防止传感器被毒化，并且阻挡干扰物质扩散到电极表面。选择适合的覆盖膜，可以使氧化酶类传感器获得更宽的线性范围。这主要是因为这类膜阻挡了扩散，使底物的局部浓度有所降低，从而保证酶反应有足够的氧。

受扩散控制的酶电极，比受酶反应控制（动力学控制）的酶电极有更多的优点，特别是线性范围大大增加，超过米氏常数（K_m）；并且响应不受酶反应限制。这种电极对 pH 和温度不敏感，并且本体溶液搅拌和对流对电极信号的影响较少。由于酶膜的厚薄直接影响电极的响应时间，因此在电极制作过程中，必须十分小心和仔细，才能保证传感器具有快速时间响应。

（一）物理包埋

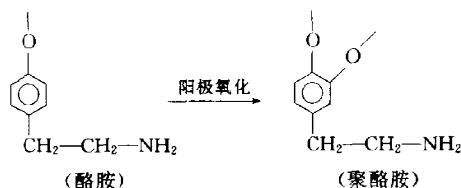
把酶包埋在胶体（如明胶和淀粉）或聚丙烯酰胺中，是一种固定蛋白质的温和物理方法。当酶存在时，聚合物可以形成交联结构将其固定。例如葡萄糖氧化酶、过氧化氢酶、乳酸脱氢酶（LDH）、氨基酸氧化酶（AOD）和谷氨酸脱氢酸（GDH），都可以用这种方法固化在电极表面。这些固化酶胶体在（0～4）℃下贮存 3 个月仍然保持活性。

把乙酰胆碱酯化酶和尿素酶固化在淀粉糊、聚丙烯酰胺和硅桐橡胶中的对比研究已有报道。把上述酶物理包埋在聚丙烯酰胺胶体中效果最好，而在硅酮橡胶中的酶活性减少了 80%。在淀粉糊中，酶未能获得很好的固化，以至大部分酶由于挤压而失活。在聚丙烯酰胺中酶的稳定性较好，特别是尿素酶可以保持活性 80d 之久。然而，在丙烯酰胺聚合过程中，丢失了大约（10～25）%的酶。该过程的另一个问题是聚合反应的催化剂，核黄素（VB_2）和过硫酸钾会对测定产生干扰，当然，这取决于所用分析方法。采用固化尿素酶的玻璃 pH 电极，已经成功地用于稀释血浆中尿素的测定。

采用可控制化学交联方法可以在玻璃 pH 电极表面镀一层 50μm 厚度的酶层，具体做法是将预先聚合成直链的聚丙烯酰胺-酰肼用乙二醛交联聚合。用这种方法已经成功地固化了乙酰胆碱酯化酶、尿素酶和青霉素酶。这种固化方法可以使酶长期保持活性（对乙酰胆碱酯化酶可超过 6 个月），传感器响应时间加快且具有很宽的线性工作范围。聚氨基甲酸乙酯可以包埋许多酶，聚乙烯醇也可以把酶包埋在铂阳极上。采用 γ 射线照射电极表面，制成含有葡萄糖氧化酶聚合物的稳定薄膜。葡萄糖氧化酶既可以单独，也可以与过氧化物氧化酶共同固化在聚氯乙烯中，然后将这种薄膜覆盖在碘离子选择电极上，制成传感器。在同样条件下比较固化在聚氯乙烯膜和固化在戊二醛-牛血清蛋白中酶的性能，发现前者具有较高的灵敏度，但是有效期较短。在聚氯乙烯膜中，葡萄糖氧化酶的活性可保持 7d，而在化学固化膜中为 2 周。

为了促进底物与酶活性中心的接近，人们把酶包埋在电极基体之中。最初的研究是把石墨粉细粒混入含有电子传导介质二茂铁的酶-聚丙烯酰胺胶体中。将“可溶性”酶溶解在类脂层中，是一种提高酶稳定性和活性的很有希望的方法。该方法的另一优点是脂层对底物具有选择性扩散作用，从而提高了电极的选择性。

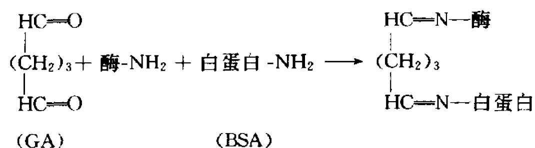
酶还可以附着和包埋在微电极表面预先形成的导电聚合物上。例如，吡咯及其衍生物、酪胺、1,2-二氨基苯、苯胺和吲哚都可以将酶成功地包埋在电极上。在这些聚合物中加入氧化还原中间体可以加速电子转移。



(二)化学固化

1. 双功能试剂交联

采用双功能试剂固定酶有几种不同的方法:酶的直接内部交联或酶与惰性蛋白质交联,例如明胶、白蛋白和胶原蛋白。最常用的试剂组合是戊二醛(GA)作为双功能试剂,牛血清蛋白(BSA)作为惰性材料:

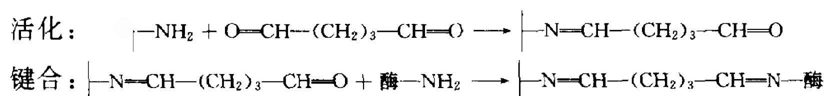


这一技术是简单和快速的,可以控制最终产品的物理特性和颗粒大小,然而,必须小心选择和储存戊二醛以保证固化酶的重现性,并避免与含有可反应氨基的缓冲溶液接触。其他常见有双功能试剂有:二异氰酸六胺、三氯烷和二苯基-4,4'-二硫氰酸-2,2'二磺酸,它们在酶固化技术中也有成功的应用。

2. 共价键合到非水溶性基体上

把酶共价结合到不溶于水的基体上,可以提高酶的稳定性,改进催化效率,并可以使用包括导电材料在内的多种载体。载体组成是首先要考虑的问题,因为这决定了酶联结构的类型和制成传感器的耐用性。这些支持物的溶解和腐蚀都会缩短酶的工作半衰期,前者导致了酶的流失,后者产生的可溶性腐蚀产物会阻挡酶的活性中心而使其失活。总之,选择载体时应考虑到它们的溶解度、官能团、表面积、膨胀性以及亲水和憎水性。

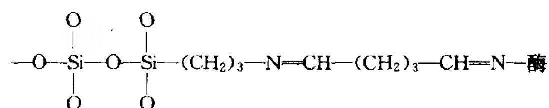
无机物、天然和合成聚合物是三种常用的基本载体。键合反应必须在不影响酶天然活性的情况下进行,因此酶应通过本身不具有催化活性的官能团进行联结。氨基酸中最适合键合的基团是α-和ε-氨基、β-和γ-羟基以及酪氨酸中的苯环。把酶共价联结到不溶性载体上有多种方法,通过戊二醛把酶联结到活化基体上是一种简便的方法:



已有报道把酶联结到尼龙基体、猪小肠、气体选择性电极的憎水膜和多孔玻璃上。最近对偶合试剂戊二醛和苯醌的对比研究认为,最好使用苯醌把葡萄糖氧化酶键合在尼龙筛网上,或者是含有赖氨酸的乙酸纤维素膜上。电极长期暴露在葡萄糖中仍具有很好的性能,膜的有效期约为3个月。

为了适合与酶分子进行共价给合,载体通常必须预先活化。活化的方法是引入或释放一个能够在温和条件下与酶分子进行共价反应的基团。精氨酸酶和尿素酶可以共同固化在多孔玻璃微球上,并置于氨气敏电极表面测定精氨酸。在该电极中,含酶微球固定在尼龙膜和氨气透膜之间,电极在4℃下储存可稳定41d。固化程序是首先用烷基铵对玻璃微球进行活化,

然后再与酶和戊二醛偶合，所得含酶微球分子式如下：



把酶化学键合到尼龙网上是一种十分简单的方法，并可以获得很强机械性能的膜。尼龙网首先进行甲基化处理使之活化，然后迅速用精氨酸处理，最后和酶与戊二醛进行化学键合。固化了酶后的圆片直接安装在传感器表面或储存在磷酸盐缓冲液中。葡萄糖氧化酶、胆固醇氧化酶、抗坏血酸氧化酶、半乳糖氧化酶、尿素酶、醇氧化酶和乳酸氧化酶已用这种方法固化。

胶原蛋白膜也可以键合各种酶，该键合过程是温和的，因为酶本身并不与化学试剂接触，从而避免了失活的危险。然而，这种膜太厚，而且在37℃时太脆，因此不能用来制作活体分析的酶电极。几种商品预活化膜也是可用的，使用它们简化和加速了固化程序。这些膜的稳定性十分好，可以在50d内进行400次以上的测定。

（三）直接联接

为了改进电极催化效率，减少响应时间，改善固化方法的重现性，人们期望把酶直接联接到电极表面。金属和碳质电极对酶反应产生的过氧化氢具有响应，但这种响应信号明显地取决于电极表面的氧化还原程度，即取决于电极的预处理，而这种操作是难以重复的。

1．物理吸附

碳质材料的表面存在着各种官能团和细微的洞孔，因而可以有效地吸附酶。然而，这种吸附是不可逆的，并且所得电极的稳定性差，往往在几天内失去活性。采用吸附方法制备的酶电极已有一些报道。改进酶在电极上的吸附性能有许多途径，例如在固体电极表面沉积铂和钯/金颗粒以增加电极表面积和多孔性；在电极表面修饰导电聚合物或者把蛋白质（BSA）电化学涂布到电极表面等，都是一些有用的方法。

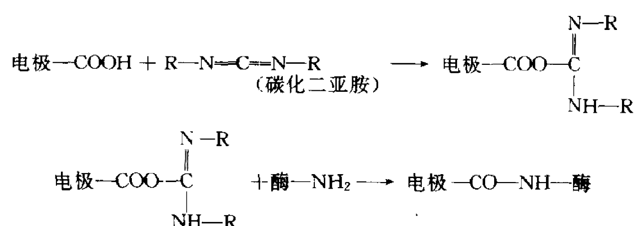
2．化学联接

为了把酶直接化学联接在电极上，第一步是活化（衍生化）基体，以引入合适的官能团，如羰基、苯基和类醌结构基团。这一步是关键性的。必须仔细控制。因为引入的官能团越多，联接的酶量越多，电极的活性就越高。电极表面可以用不同的方法活化：

（1）加热、高频等离子体、化学方法或电化学方法（如高阳极电位循环扫描）将电极表面氧化，使电极可以直接与酶或者与偶合试剂联接。

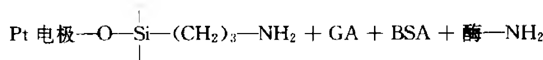
（2）对电极表面进行硅烷化，并引入一个含胺的空间臂。

偶联过程通常由戊二醛或碳化二亚胺完成。它们除了使酶与基体发生交联外，还导致了酶本身和酶内部的交联：



所得到的修饰层在使用一个月后仍保持原来75%的酶活性。

一般说来，碳基体材料（石墨和玻璃碳）由于具有一定的机械强度和化学及电化学性能，比较适合作为电极基体。但是，采用化学修饰的铂电极及二氧化锡电极也可以获得满意的结果。具体做法是先采用3-氨基-丙基三乙氧基硅对电极表面进行硅烷化处理，再将酶与牛血清蛋白（BSA）和戊二醛（GA）进行交联：



电极在+0.7V（相对于饱和甘汞电极）检测过氧化氢，线性范围（$1\times10^{-7}\sim2\times10^{-3}$）$mol\cdot L^{-1}$。电极响应迅速，稳定时间超过1个月。在人血清控制样品中测定葡萄糖的结果与标准数据相符。

四、酶电极特性

（一）稳定性

一支酶电极的稳定性可以通过储存寿命和使用稳定性来表征。由于传感器由酶和电极两部分组成，凡是影响电极稳定性和酶稳定性的因素都应给予考虑。电位型离子选择性电极具有较高的稳定性，但是，气敏电极的内充溶液必须定期更换。气敏电极由于使用选择性气透膜而具有良好的选择性，但仍然有一些小分子扩散穿过隔膜产生响应。这些挥发性的干扰气体（例如有机胺和二氧化碳）使电极在样品分析中产生超过常量的不稳定信号。

电流型传感器的稳定性受到反应产物的毒化而逐步降低，特别是使用高电位操作时，毒化过程加快。使用氧化还原中间体可以减少表面毒化的速率和程度。采用脉冲安培检测技术和动力学方法进行检测也是可行的。在这类测定中，不必等待缓缓达到的平衡电流，而是以与底物浓度有关的电流变化率（$\Delta i/\Delta t$）作为被测量。因此，测定时间缩短了，并且降低了反应产物的生成量。

酶的固化形式和酶的纯化程度和来源都是决定生物催化剂寿命的重要因素。通常，“可溶性”酶电极的寿命大约在一周或(20～50)次测定。物理包埋聚丙烯酰胺电极可以使用(50～100)次，这主要取决于制备聚合物时的仔细程度。在不经常使用的情况下，化学联接酶可以保持数年之久。即使在经常使用的情况下，葡萄糖氧化酶电极的寿命也在一年或使用1000次以上。对于氨基酸氧化酶和尿素酶传感器，有效使用次数在（200～1000）次之间，这取决于固化技术的好坏。

在高电位下工作的电流型传感器，反应产物（H_2O_2）会使酶失活。采用动力学方法测量电极响应是有优越性的，因为生物传感器接触底物时间减少了，过氧化氢的生成量也减少了。虽然酶电极可以储存在室温下，但最好放置于5℃左右的冰箱中，以延长其使用寿命。此外，应在酶电极表面覆盖一层渗析膜防止细菌污染，因为有些细菌会吞吃酶而使其丧失活性。另一影响电极稳定性的因素是，某些酶中松散结合的辅助因子会从活性点和氧化还原中间体（如果有的话）中渗漏而流失。目前，有一类笔型插入式生物传感器已发展为商品，并部分解决了上述问题。

（二）响应时间

一支性能优越的生物传感器应具有快速响应能力。响应时间主要由固化酶层的厚度决定的，其他影响因素有溶液浓度，搅拌速度，温度和酸度等。生物传感器的响应时间取决于：

① 底物从溶液扩散到膜表面的速度；

② 底物在膜内的扩散速度和在生物催化剂活性点上的反应速度；

③ 反应产物扩散到测定浓度电极表面的速度。

电极上的酶量，无论是使用纯品酶还是粗制品酶，都影响电极的响应速度。因此，必须在增加酶量和随之而增加的膜厚度之间作出适当的选择，因为后者将增加电极响应时间。在实验中可以观察到，当酶量增加时，响应时间开始时逐步缩短，直至达到最佳状态。进一步增加酶量，响应时间即开始增加。一般说来，选用高活性酶有利于制备较薄的膜和获得较快的动力学响应。

（三）选择性和灵敏度

1．测定过程中的干扰

从理论上讲，采用特效生物催化反应的传感器不会与样品中其他组分反应。但是，无论是电位型还是电流型传感器都会碰到干扰。例如，采用固化尿素酶 NH_4^+ 玻璃电极传感器，由于 Na^+ 和 K^+ 的响应，不能用于血样和尿液中尿素的测定。然而固态无活菌素电极显示了较好的选择性，它对 K^+、Na^+ 的选择性分别为 6.5（NH_4^+/K^+）和 0.075（NH_4^+/Na^+）。

采用电流型固体电极传感器时，即使对工作电极进行精心选择，仍然会受到电活性物质的干扰。 Clark 型氧电极（表面覆盖一层气体渗透膜），具有很高的选择性。在许多实际分析中，在正电位下检测 H_2O_2（+0.6V，vs. Ag/AgCl）会受到易氧化物质，诸如抗坏血酸、尿酸、亚铁离子的干扰。通过采用氧化还原中间体和加入适当的无机催化剂（如 Ni-环己烷氨基磺酸），可以降低工作电位，从而减少干扰。

2．对催化剂的干扰

这类干扰分为两种：一种是由与底物竞争参加反应的物质而产生的，另一种是由能够活化或抑制酶的物质而引起的。这些物质的干扰程度与酶的性质有关。某些酶，例如尿素酶，唯一具有一定反应速率的底物就是尿素，因此尿素酶电极具有高度特效性。尿素酶和天冬酰胺酶也正如所希望的那样，仅仅与尿素和天冬酰胺反应。另一些酶，例如青霉素酶和氨基氧化酶的反应特效性则较差，醇氧化酶则对甲醇，乙醇以及所有的烷基醇都有响应，因此，使用这些酶电极时，如有两种或更多种组分存在，样品应予事先分离。采用同时含有脱羧酶和脱氢酶的电极测定 L-氨酸时，每一种酶分别与不同的氨基酸反应，在实际分析中很有吸引力。这一类电极有 L-酪氨酸电极、L-苯丙氨酸电极和 L-色氨酸电极等。

当有抑制剂存在时，酶的活性受到显著影响。草酸盐离子抑制乳酸氧化酶，氟离子抑制尿素酶，但是主要的抑制剂是重金属离子（例如 Ag^+、Hg^{2+}、Cu^{2+}）、有机磷酸盐、巯基化合物，它们阻碍了许多酶，特别是氧化酶活性中心含硫基团的自由活动。抑制剂降低酶活性的现象，也可以利用来定量测定抑制剂本身，例如采用固化细胞色素氧化酶电极测定 H_2S 和 HCN。

3．酸度的影响

酸度对固化酶电极的影响必须从固化和检测两个方面考虑。每一种酶都有活性最高的最佳 pH 值，并在一定 pH 范围内保持活性。然而，当酶被固化后，最佳 pH 值会发生变化，这取决于载体的性质。许多氧化还原反应都与 pH 有关，例如 H_2O_2 的氧化反应。根据能斯特方程，这些反应的电极电位受到溶液 pH 控制。因此，为了获得最佳响应，必须严格控制 pH。然而，在实际测定过程中，固化酶层内的 pH 值可能与溶液 pH 值不同，通常采用高容量缓冲溶液来减少这种差别。为了获得最快和最灵敏的响应，应选用酶体系的最佳 pH 值作为测定溶液的 pH。但是，在实际工作中，常常不能做到这一点，因为有些电极在酶反应最佳 pH 值时不能产生最佳电极响应。总之，在研制酶电极时，应考虑和兼顾这两个因素，但是绝对不要改

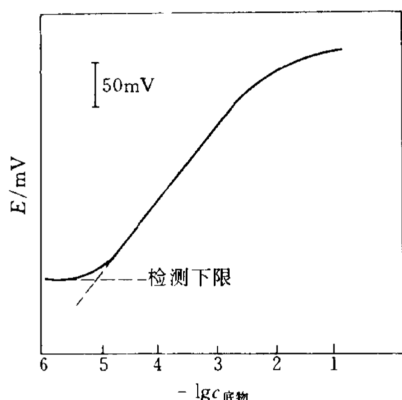


图 12-2 电位型酶电极响应曲线

变酶体系的 pH 去适应传感器的 pH 需要。

4. 检测限度

一般说来，测定$(1\times10^{-4}\sim0.1)\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$底物浓度的酶电极，其检测下限可达到$1\times10^{-6}\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$。对于电位型传感器，在线性范围内的标准曲线斜率（电位对浓度对数）是能斯特常数，即每一数量级浓度电位改变 59.16mV。根据 Michaelis-Menten 方程，在高浓度时，反应与底物浓度无关。因此，所有的标准曲线在高底物浓度时产生弯曲。在低浓度时，曲线也会产生偏离，这与所用电极的检测下限有关（图 12-2）。采用电流型传感器或底物放大模式可以获得更低的检测下限。

五、固化酶电极的应用

（一）葡萄糖和糖类化合物

在各种酶电极中，葡萄糖电极的结构相对比较简单，制作方便。常用的方法是把酶包埋在电极内层选择性渗透膜和外部保护性渗透膜之间。当电极插入含有待测底物的溶液中，葡萄糖分子扩散并通过外层（例如乙酸纤维素、聚氨基甲酸乙酯、尼龙等）进入酶层，并发生反应。内层膜有很多类型，例如，憎水性的氧气渗透膜（聚丙烯和特弗隆）以及选择性渗透过氧化氢的乙酸纤维素膜等。选择何种内层膜主要取决于被检测物。但是，无论选择何种膜，其厚度应尽可能薄，以获得快速电极响应。采用新型膜材料，例如全氟磺酸聚合物或者直接把酶与导电高分子聚合物联结，可以改善膜的选择性和保护性。

虽然，检测氧气和过氧化氢的酶电极已在一些方面得到了成功的应用，但是在全血、活体以及发酵液中测定葡萄糖仍然存在问题。因为在这类测定溶液中，氧的浓度是很低的，并且变化很大。增加生物催化层内氧浓度的方法有：

① 采用含有高浓度溶解氧的聚合物，例如明胶。

② 在酶层上覆盖一层氧气渗透性极好的橡胶膜。

③ 将过氧化氢酶与葡萄糖氧化酶共同固化，前者消耗过氧化氢并释放出氧，这样使总耗氧量减少了 50%，并可防止葡萄糖氧化酶与过氧化氢作用而失活。

④ 在电极的尖端采用电化学方法产生氧。

⑤ 采用具有特殊功能的膜，该膜能够限制葡萄糖分子扩散而不影响氧分子的扩散。

已有采用葡萄糖脱氢酶（GDH）制作电位型[1]和电流型[2~4]葡萄糖电极的报道。在大多数情况下，葡萄糖脱氢酶体系也与样品溶液中氧浓度有关，并且有氧化还原中间体参加反应[5]。葡萄糖脱氢酶电极已经用于检测压缩酵母生产过程中的葡萄糖含量，并与氧化酶电极的使用性能进行了对比[4]。

当酶电极在复杂介质中，例如血样中测定时，所碰到的一个严重问题是电极迅速失去响应。这主要是由于血中其他成分（如血小板、纤维、脂类等等物质）覆盖在电极表面所致。减少这些干扰方法是：

① 采用排斥性膜，既可以采用电负性膜[6]，也可以将原膜作憎水性处理[7]。

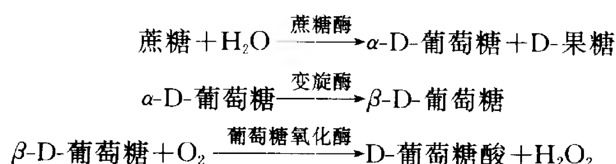
② 当把酶固化在乙酸纤维素膜中时，使用抗血小板剂[8]。

③ 在采用流动注射方法进行连续测定时，减少流动相喷向电极的速度。

把半乳糖氧化酶固化在氧电极上[9]，或者固化在测定过氧化氢的微铂电极上[10,11]，可以用于测定半乳糖。这种酶还可以固化在胶原蛋白膜[12]和乙酸纤维素膜上，制成的传感器可以用于血清和血浆中半乳糖含量测定[10,13]。

将葡萄糖淀粉酶和葡萄糖氧化酶共同固化在化学活化胶原蛋白膜中，可以检测麦芽糖，有关方法以及采用不同固化形式的试验已有报道[12]。葡萄糖淀粉酶固化在膜表面，直接与含有麦芽糖的样品溶液接触。麦芽糖水解并且释放出葡萄糖，而葡萄糖在固化有葡萄糖氧化酶的内表面发生氧化。该电极的标准曲线可以从 2×10^{-5}mol·L^{-1}延伸至 4×10^{-3}mol·L^{-1}。上述两种酶也可以包埋在聚丙烯酰胺胶体中，并涂布在氧电极上测定麦芽糖。在此电极表面覆盖一层聚氨基甲酸乙酯膜可以防止淀粉的干扰，并且使标准曲线进一步延伸到 2.5g. L^{-1}[14]。另一种测定麦芽糖的电极采用了低聚糖脱氢酶（ODH)，但这种酶电极的反应专属性不高，它可以催化木糖、葡萄糖、半乳糖、果糖、甘露糖、乳糖和麦芽糖的氧化反应。将低聚糖脱氢酶固化在含有 *p*-苯醌的碳糊中可以用来测定牛奶中麦芽糖和乳糖，以及血清标准样品中的 α 淀粉酶。由于该电极能够与多种糖发生反应，在实际分析中最好预先采用色谱技术将糖类化合物分离[15,16]。

也可以使样品预先通过一个固化着淀粉葡萄糖苷酶的反应床，采用葡萄糖电极检测所释放的葡萄糖，从而测定麦芽糖和淀粉的含量[17]。采用一支含有蔗糖酶、变旋酶和葡萄糖氧化酶三种酶的电极可以测定蔗糖[12,18]：



$$\text{蔗糖}+H_2O \xrightarrow{\text{蔗糖酶}} \alpha\text{-D-葡萄糖}+\text{D-果糖}$$

$$\alpha\text{-D-葡萄糖} \xrightarrow{\text{变旋酶}} \beta\text{-D-葡萄糖}$$

$$\beta\text{-D-葡萄糖}+O_2 \xrightarrow{\text{葡萄糖氧化酶}} \text{D-葡萄糖酸}+H_2O_2$$

已有报道采用不对称方式将 β-半乳糖苷酶和葡萄糖氧化酶偶联制成的半乳糖电极[12]。将各种相应的氧化酶固定在尼龙网上，检测氧浓度，已制成了乳糖、半乳糖、蔗糖和葡萄糖电极，这些单酶或多酶电极操作简便并且具有很高的活性。采用酶电极流动注射体系已经用来测定尿中的葡萄糖[19]、牛奶[20,21]和食品[22]中的乳糖。

我国学者在研制葡萄糖酶传感器，测定糖类化合物方面做了很多工作[23~30]。章咏华等采用玻碳电极为基体，以热处理方法制备四苯基钴卟啉化学修饰电极作为换能器，用戊二醛与葡萄糖氧化酶交联，制成一种新型酶电极，其寿命几乎不受测量次数的影响，抗干扰能力强。多种糖类和电活性物质均不干扰葡萄糖的测定，线性响应范围为$(9.0\times10^{-5}\sim1.2\times10^{-3})$mol·$L^{-1}$，响应时间 3s[23,24]。车广礼、董绍俊等以碳纤维电极为基体，使上述电极微型化，所得微酶电极对葡萄糖检测上限为 2×10^{-3}mol·L^{-1}，响应时间 4s[25]。邵正中、邓家祺等报道了一种葡萄糖氧化酶固化新方法，将蚕丝素蛋白在甲醇中变性，并将酶固定在蛋白中制成葡萄糖氧化酶-丝素膜，再将该膜覆盖于氧电极上，所得酶电极性能稳定，可在二个月内测定 500 次并保持重现性，线性响应范围为$(1.5\times10^{-4}\sim2.5\times10^{-3})$mol·$L^{-1}$，检测下限为 5×10^{-5}mol·L^{-1}，响应时间小于 2min[26,27]。

董绍俊等制备了磺酸酯聚合物阳离子交换剂 AQ 固化葡萄糖氧化酶微电极，其方法为碳纤维预先在+2.5V 电位下阳极处理 30s，再依次浸入二茂铁乙醇溶液，AQ 酶溶液，AQ 溶液，所得电极具有很强的抗干扰能力和快速的响应时间(小于 6s)，检测上限为 0.015mol·L^{-1}[28]。薛怀国等探讨了酶在导电聚合物上的固化方法，将还原后的聚苯胺在酶溶液中氧化制备酶电

极，该方法简单，所得酶膜活性高[29]。郭黎平等采用聚吡咯修饰微铂电极，以戊二醛将葡萄糖氧化酶固化在牛血蛋白中，制成的电极寿命为21d，线性响应范围$(1\sim30)\times10^{-4}$mol·L^{-1}[30]。吴辉煌等将玻碳电极在+2.2V电位下阳极氧化后，直接将葡萄糖酶氧化酶共价结合在电极表面，并对电极的电化学性质，生物催化活性和稳定性进行了研究[31]。

柴欣生等将二茂铁吸附修饰在石墨表面，附上酶膜制成葡萄糖氧化酶电极，该电极具有良好的稳定性，线性响应范围为$(2\sim30)\times10^{-3}$mol·L^{-1}[32]。胡军等将石墨电极依次浸入二茂铁甲苯溶液，葡萄糖氧化酶碳酸钠溶液，制成一种改良型酶电极，可在200mV电位下测定底物含量[33]。赵文运等以铂电极为基体，采用苄基二茂铁作为固化酶与电极间电子转移中间体，制成的酶电极可以在较低的电位下工作并在较宽的范围内测定葡萄糖浓度，同时采用交替工作电极和辅助电极的方法有效地减少了二茂铁多电极上的流失[34]。

赵裕蓉等用戊二醛交联固化葡萄糖氧化酶和过氧化氢酶，制成双酶传感器，消除了使葡萄糖氧化酶中毒而失活的因素，与单酶传感器相比，稳定性、响应性能、灵敏度等均得到改善，并用于发酵液中葡萄糖含量测定[35,36]。丁桂蓉研制了一种用于流动注射分析体系中的固化酶式葡萄糖传感器[37]。戴愉勤等采用酶电极测定了流动发酵液中葡萄糖含量[38]。

周慧，孙长青等以铂电极为基体，以戊二醛交联葡萄糖淀粉酶和氧化酶，制成双酶电极测定麦芽糖，其他糖类和淀粉不干扰测定，线性响应范围$(5\times10^{-5}\sim1\times10^{-4})$mol·$L^{-1}$，响应时间30s[39]。纪学锋等在镀铂玻碳电极上，以Nafion进行修饰，化学交联固化半乳糖氧化酶，该电极不受抗坏血酸和尿酸等物质干扰，线性范围为$(0.25\sim4.25)\times10^{-3}$mol·$L^{-1}$，响应时间小于30s，可以连续测定300次以上[40]。

（二）尿素

大部分尿素电极都以pH电极为基体，测定酶反应释放的铵离子和氨气[41~44]。如果采取一定措施，注意防止样品内存在铵离子的干扰，该类电极可以直接测定尿液和血浆中尿素的含量。尿样中的游离氨也会对测定产生干扰，因此在实际分析中最好预先除去。尿素酶可以采用两种不同方式固化在氨气敏电极上，一种是把酶物理包埋在琼脂胶体中，另一种是采用戊二醛把酶化学固化在乙酸纤维素膜中[42]。化学固化法虽然会使酶失去部分活性而需要较多的酶，但是所得固化酶的稳定性远远高于物理包埋法。已有报道，对一支尿素酶电极在浓度范围从0.5mol·L^{-1}到1.0×10^{-2}mol·L^{-1}之间进行了多达1000次测定，变动系数为2.5%．对血清样品的分析速度为每小时20次，所得结果与分光光度法结果完全相符[42]。

已经研制了以锑pH敏感电极为基体，覆盖了化学固化尿素酶膜的传感器和以玻璃pH电极为基体，覆盖了物理包埋聚合物胶体酶薄层的传感器，并用它们测定了血浆、尿液和血清中尿素含量。

沈国励、俞汝勤等将刀豆切片覆盖于自制石墨聚氯乙烯膜pH型氨气敏电极上，制成植物组织传感器，该传感器利用植物内部原生酶进行反应，工作时间可达2周，电极的米氏常数为3.39×10^{-3}mol·L^{-1}，并成功地应用于猪、兔血清中尿素的测定[45]。俞宝明等对尿素酶电极所用的各种基础电极和不同的固化方法进行了比较，认为采用氨气敏电极，将酶化学交联在尼龙网上所得电极在测定血清中尿素含量时性能最佳，寿命可达3个月以上[46]。

（三）醇类和酸类

1．醇类

测定乙醇的酶电极既可以采用醇氧化酶，也可以采用醇脱氢酶（ADH）。对于前者，基体电极可采用氧电极[47,48]，也可采用过氧化氢电极。在测定中，如果把工作电极作为阳极，可

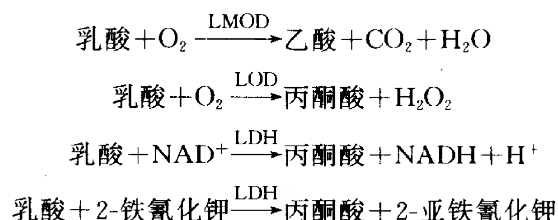
以分析的乙醇浓度范围为（0～0.1）$g \cdot L^{-1}$。但样品中的甲醇产生严重干扰。如果把工作电极电位改为负电位，测定氧的消耗量，则可以避免甲醇干扰，可测乙醇浓度范围为（0.04～0.5）$g \cdot L^{-1}$[47]。

将醇脱氢酶和尼克酰胺腺嘌呤二核苷酸（NAD^+）固化在铂电极表面也可以制备测定乙醇的生物传感器[49]。已有研究表明，当电位低至+0.2V（vs. Ag/AgCl，pH7）时，电化学活化的碳纤维表面对NADH氧化具有催化活性[50]。采用脱氢酶制成的电极已经成功地用于测定乳酸酯、丙酮酯和葡萄糖-6-磷酸脂[51]。采用铁氰化物（Ⅲ）作为氧化还原中间体的脱氢酶电极，还可以用于酒精饮料中乙醇含量测定[52]。另一些传感器中采用了导电有机化合物NMP^+/$TCNQ^-$作为电极材料，它们在醇脱氢酶存在下氧化NADH[53,54]。

纪学锋，章咏华采用化学交联法把醇脱氢酶固化在牛血清蛋白中，并涂布于玻碳电极表面，采用*N*-甲基吩嗪硫酸盐和铁氰化钾作为氧化还原中间体，间接测定酶促反应生成的NADH，电极工作电位+300mV，线性浓度范围（5×10^{-2}～1.0×10^{-3}）$mol \cdot L^{-1}$。响应时间不超过20s，若每天测定30次，电极寿命可达2周[55]。

2. 乳酸

由于在食品工业和临床医学对乳酸分析的高度需求以及各种乳酸酶逐步商品化，各种各样的乳酸酶电极不断出现。由于这些传感器使用的酶不同，例如乳酸氧化酶（LOD）、乳酸单氧化酶（LMOD）以及乳酸脱氢酶（LDH），电极的反应机理也不相同：



$$\text{乳酸} + O_2 \xrightarrow{\text{LMOD}} \text{乙酸} + CO_2 + H_2O$$

$$\text{乳酸} + O_2 \xrightarrow{\text{LOD}} \text{丙酮酸} + H_2O_2$$

$$\text{乳酸} + NAD^+ \xrightarrow{\text{LDH}} \text{丙酮酸} + NADH + H^+$$

$$\text{乳酸} + \text{2-铁氰化钾} \xrightarrow{\text{LDH}} \text{丙酮酸} + \text{2-亚铁氰化钾}$$

表12-2列出了各种乳酸电极的性能及应用。

表12-2 各种乳酸电极

酶	电极检测物	线性范围 $c/mol \cdot L^{-1}$	应 用
LOD	H_2O_2	上限为1.5×10^{-2}	脊髓液
LOD	H_2O_2	$(0\sim2.5)\times10^{-4}$	细胞培养液
LOD	H_2O_2	$(0.1\sim10)\times10^{-3}$	奶制品
LOD	O_2	$0.25\times10^{-6}\sim0.25\times10^{-3}$	奶、血
LMOD	O_2	$10\times10^{-6}\sim0.6\times10^{-3}$	血浆
LMOD	O_2	$(0\sim8)\times10^{-4}$	全血
LMOD	O_2	$(0.3\sim25)\times10^{-3}$	生理溶液
粗提品	O_2	$(0.1\sim10)\times10^{-3}$	奶制品
LDH	NADH	上限为1.5×10^{-2}	
LDH	铁氰化物	$(0.05\sim7)\times10^{-3}$	奶、酒、血
LDH	细胞色素C	上限为6×10^{-3}	

由于在血清样品和奶制品中含有很高浓度的碳酸氢盐，因此，在设计传感器时应避免把CO_2作为电极检测物。由于Clark型电极对氧具有高度选择性，检测酶促反应中氧气消耗的生物传感器已经成功地用于许多复杂样品分析。如果检测酶促反应中生成的过氧化氢，所得传感器往往具有更高的灵敏度。采用乳酸脱氢酶制作传感器时，为了增加灵敏度，应采取适当措施使上述第三反应式的平衡向生成丙酮酸方向移动[56]。细胞色素类乳酸脱氢酶也可以用于

乳酸测定，其方法是检测铁氰化物[57]或 Fe^{3+}/Fe^{2+} 细胞色素 C[58]还原时产生的电流。根据氧化还原电对比值的变化，还可以按上述第四反应式制作电位型传感器[59]。

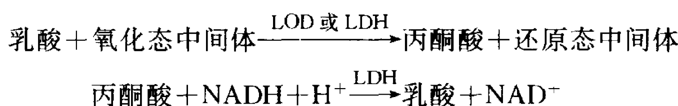
上述酶可以采用多种方法固化：采用物理包埋法将它们固定在明胶[59]、聚丙烯酰胺及聚乙烯醇中[60]；采用夹心制作方法把它们夹在两层膜之间[58]；或采用化学方法把它们固化在尼龙网上的戊二醛和牛血清蛋白中[61]、乙酸纤维素膜[60,62]、聚酰胺膜以及直接附着在电极表面[50,63]。已报道多种措施来提高这些生物传感器的灵敏度：

① 加入适合的氧化还原中间体，例如吩嗪甲基硫酸盐[64,65]；

② 使用高度反应专一性酶；

③ 把酶直接附着在电极表面[50,63]。

随着电极灵敏度提高，目前测定浓度范围已达（$5\times10^{-6}\sim5\times10^{-3}$）mol・L^{-1}。结合酶的放大原理，还有可能进一步提高灵敏度：



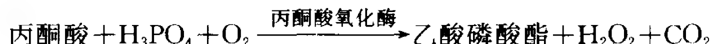
$$乳酸+氧化态中间体\xrightarrow{LOD或LDH}丙酮酸+还原态中间体$$

$$丙酮酸+NADH+H^+\xrightarrow{LDH}乳酸+NAD^+$$

在微量生物液体样品分析中，放大因子分别为 10[66]，60[67]，甚至达到 250[60]。

3. 丙酮酸

乳酸脱氢酶（LDH）电极可以检测酶促反应中 NADH 的消耗或 NAD^+ 的生成[51]，从而测定样品中丙酮酸的含量。电化学活化的微碳电极表面可以联结并固化乳酸脱氢酶，所得的电极可以测定微量脑脊髓液样品（5μl）中浓度范围（$1.0\times10^{-5}\sim2.0\times10^{-3}$）mol・L^{-1}的丙酮酸[68]。根据结构的不同，丙酮酸氧化酶电极既可以在正电位下检测过氧化氢，也可以在负电位下检测氧的消耗，其反应式如下：



$$丙酮酸+H_3PO_4+O_2\xrightarrow{丙酮酸氧化酶}乙酰磷酸酯+H_2O_2+CO_2$$

采用硫羰胺焦磷酸酯，钙离子和黄腺嘌呤二核苷酸（FAD）来保持固化酶具有充分活性，可以检测低至 1×10^{-6}mol・L^{-1}浓度丙酮酸。

4. 尿酸

通过检测尿酸酶酶促反应的反应物和生成物，该酶电极可以用来测定尿酸含量：

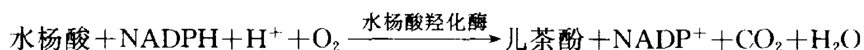


$$尿酸+O_2+2H_2O\xrightarrow{尿酸酶}脲基间二氮杂环戊烷二酮+H_2O_2+CO_2$$

在铂电极上，需要+0.6V（vs. SCE）才能氧化过氧化氢[69]，然而在这一电位下，尿酸本身也会在电极表面氧化。为了改进电极的选择性，采用氧化还原中间体（铁氰化物）的双酶电极已有报道[70]，其方法是把两种酶，尿酸酶和过氧化物酶固化在一起，在 0.0V 检测铁氰化钾（Ⅲ）。另一种方法是采用 CO_2 选择性电极，检测酶反应中释放的 CO_2[71,72]。

5. 水杨酸

采用固化水杨酸羟化酶电极可以检测血清样品中水杨酸含量[73~75]，这种酶是一种混合功能的单氧酶，在尼克酰胺腺嘌呤二核苷酸磷酸（NADPH）和氧的存在下，它将水杨酸转化为儿茶酚并释放 CO_2：



$$水杨酸+NADPH+H^++O_2\xrightarrow{水杨酸羟化酶}儿茶酚+NADP^++CO_2+H_2O$$

为了测定水杨酸含量，既可以采用电位法检测 CO_2 的生成量[73]，也可以采用电流法在氧电极上检测氧的消耗量[75]。在第一种方法中，可以将酶用物理方法与渗透膜固化在一起。在第二种方法中，可以将酶、牛血清蛋白用戊二醛化学固化在猪肠上，把这种固化酶肠衣覆盖

在氧电极的顶部，已用来分析（$1.0\times10^{-5}\sim2.0\times10^{-3}$）$mol\cdot L^{-1}$浓度的水杨酸样品。将酶和辅酶固化在碳糊中制成一种特别的微电极[74]，该电极在+300mV（vs. Ag/AgCl）检测生成的儿茶酚，电极由一次性使用薄片构成，可以在一滴血中，1min内测定水杨酸含量。

6. 草酸

可以采用固化草酸脱羧酶[76~78]或草酸氧化酶[79,80]的电极测定样品中的草酸。前者检测释放的CO_2，草酸浓度的对数与检测信号有正比关系，线性范围在（$0.2\sim10\times10^{-3}$）$mol\cdot L^{-1}$之间。电极可稳定一个月以上，已用该电极分析了人工控制样品[76]。草酸氧化酶可以固化在氧电极[79]，电流型过氧化氢电极[76,80,81]和电位型CO_2电极上[76]，已有报道用于测定尿液[76,79]和食品中浓度（$5\times10^{-3}\sim0.1$）$mol\cdot L^{-1}$草酸[81]。

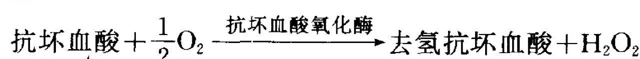


$$草酸+O_2\xrightarrow{草酸氧化酶}2CO_2+H_2O_2$$

我国学者利用植物组织中的草酸氧化酶，研制了数种生物组织传感器测定草酸[82~84]。方跃、邓家祺等将香蕉皮粉将以戊二醛交联偶合在氧电极上，制成草酸电极，工作范围（$1.0\times10^{-5}\sim5.0\times10^{-4}$）$mol\cdot L^{-1}$，检测下限达$2.5\times10^{-6}mol\cdot L^{-1}$，电极寿命可达30d[82]。漆德瑶等将香蕉皮和$CO_2$气敏电极组合，制成检测酶促反应产物的草酸传感器[83]。宋义群等用香蕉肉和氧电极制成传感器并测定了食品中草酸含量[84]。

7. 抗坏血酸

抗坏血酸酶（AOD）电极已经用于食品[85]、水果汁[86]和药物中[87]抗坏血酸含量测定。这类电极的反应机理如下：



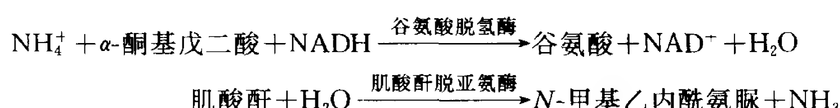
$$抗坏血酸+\frac{1}{2}O_2\xrightarrow{抗坏血酸氧化酶}去氢抗坏血酸+H_2O_2$$

抗坏血酸氧化酶可以用不同方式固化在Clark型氧电极上：与戊二醛固化在聚酰胺网上[86]；与戊二醛、胶原蛋白交联在一起[85]；与戊二醛、白蛋白交联在一起[87]；或者联接在乙酸纤维素膜上[87]。

金利通、方禹之等把抗坏血酸氧化酶和过氧化氢酶用戊二醛共同固化在牛血清蛋白中，传感器以玻碳电极作为基体电极，底液中铁氰化钾为氧化还原中间体，以酶促反应生成的过氧化氢改变中间体电对浓度，根据亚铁氰化钾浓度变化，间接测定样品中抗坏血酸浓度，电极工作范围（$5\times10^{-4}\sim1.5\times10^{-6}$）$mol\cdot L^{-1}$，检测下限为$8.0\times10^{-7}mol\cdot L^{-1}$[88]。屠一峰、邓家祺等以二茂铁修饰电极玻碳电极为基体，黄瓜组织为酶源制成植物切片传感器，线性工作范围为（$2\times10^{-6}\sim15\times10^{-2}$）$mol\cdot L^{-1}$，由于电极采用了氧化还原中间体，测定不受氧分压影响[89]。徐隽等用黄瓜组织电极测定了番茄、蜜橘、橙宝等食品中的抗坏血酸含量，结果与国家标准方法一致，测定时间不超过15min，样品液仅为（0.1～0.7）ml[90]。

（四）肌酸和肌酸酐

采用苦味酸盐电极可以测定血清中肌酸的降解产物肌酸酐，该电极以Jaffe电位法测定肌酐苦味酸盐，测定前必须预先分离干扰物质[91]。经改进的肌酸酐传感器采用固化酶氨气敏电极，可以直接显示$0.01g\cdot L^{-1}$到$1g\cdot L^{-1}$浓度范围内肌酸酐含量。将肌酸酐酰氨水解酶、肌酸酐脒基水解酶及肌氨酸氧化酶共同固化在乙酸纤维素中的多酶电极，可对人血清样品中肌酸和肌酸酐肯有线性响应直至$0.1g\cdot L^{-1}$，检测下限为$1\times10x^{-3}g\cdot L^{-1}$[92]。该电极在4℃时暴露在空气中十分稳定，使用寿命可达500次以上，每次测定仅需25μl血清样品。已有报道表明，很多电极在测定血清和尿样中肌酸酐时，可以避免样品内氨的干扰[93~95]。一支固化了两种酶的氨电极，其双酶层可催化下列反应：



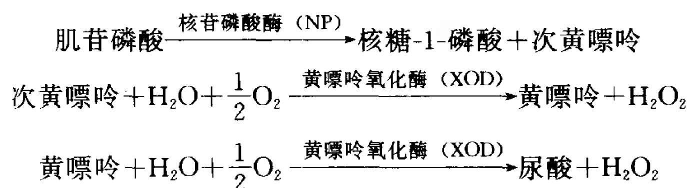
$$NH_4^+ + \alpha\text{-酮基戊二酸} + NADH \xrightarrow{\text{谷氨酸脱氢酶}} \text{谷氨酸} + NAD^+ + H_2O$$

$$\text{肌酸酐} + H_2O \xrightarrow{\text{肌酸酐脱亚氨酶}} N\text{-甲基乙内酰氨脲} + NH_3$$

样品内的氨被转化为没有响应的产物，而肌酸酐不与谷氨酸脱氢酶（GlDH）反应，仅在固化肌酸酐脱亚氨酶膜表面转换为氨。

（五）生物嘌呤

采用生物传感器测定嘌呤-核苷酸代谢产物黄嘌呤、次黄嘌呤和肌苷已有报道。人们对确定肉和鱼新鲜程度有着特殊的兴趣。当鱼死后，其组织中的腺嘌呤核苷三磷酸（ATP）迅速降解为肌苷单磷酸（IMP），IMP进一步经酶分解导致了次黄嘌呤（Hx）积累，因此次黄嘌呤可以作为鱼类新鲜程度的指示剂。为了研制生物传感器定量测定这些化合物，可以采用电流型传感器检测下列酶反应中产生的过氧化氢和消耗的氧：



$$\text{肌苷磷酸} \xrightarrow{\text{核苷磷酸酶（NP）}} \text{核糖-1-磷酸} + \text{次黄嘌呤}$$

$$\text{次黄嘌呤} + H_2O + \frac{1}{2}O_2 \xrightarrow{\text{黄嘌呤氧化酶（XOD）}} \text{黄嘌呤} + H_2O_2$$

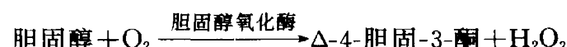
$$\text{黄嘌呤} + H_2O + \frac{1}{2}O_2 \xrightarrow{\text{黄嘌呤氧化酶（XOD）}} \text{尿酸} + H_2O_2$$

测定肌苷必须采用双酶电极（NP和XOD），而单酶电极（XOD）可以用来检测黄嘌呤和次黄嘌呤。已经报道了一种使用方便，采用微氧电极测定次黄嘌呤的生物传感器[96]，其浓度响应范围在$(6.7\sim180)\times10^{-6}$mol·L^{-1}之间，但黄嘌呤和嘌呤对测定有干扰。采用过氧化氢电极作为基础电极，并将黄嘌呤氧化酶固化在预先活化的商用膜所制得的生物传感器已成功地用于鱼类萃取样品中黄嘌呤分析[97]。另一种方法是通过戊二醛将黄嘌呤氧化酶固化在聚碳酸酯膜上，并安装在铂电极顶端，检测酶促反应生成的过氧化氢或消耗的氧[98,99]，该传感器对黄嘌呤浓度的线性响应范围为$(2.5\sim375)\times10^{-6}$mol·L^{-1}[98]。肌苷还可以采用另一种双酶电极进行测定，在该电极中，黄嘌呤氧化酶的黄腺嘌呤二核苷酸（FAD）固化在导电有机化合物电极上，导电有机物TTF/TCNQ催化了$FADH_2$的再氧化[100]。

我国学者邓家祺等利用氨气敏电极作为基体电极，大白鼠脑浆作为鸟嘌呤脱氨酶源，研制了电位型动物组织传感器，该电极测定鸟嘌呤的线性范围为$(2.0\times10^{-5}\sim6.1\times10^{-4})$mol·L^{-1}，电位斜率46.5mV，工作寿命为28d[101]。罗颖华等研制了黄嘌呤氧化酶电极，并成功地用于检测鱼类的新鲜度[102]。

（六）胆固醇

将胆固醇氧化酶（COD）固化在氧电极或过氧化氢电极上可以测定胆固醇含量。首先采用化学方法把胆固醇氧化酶固化在尼龙网上[103]或胶原蛋白膜上[104]，然后把尼龙网或膜固定在氧电极上：



$$\text{胆固醇} + O_2 \xrightarrow{\text{胆固醇氧化酶}} \Delta\text{-4-胆固-3-酮} + H_2O_2$$

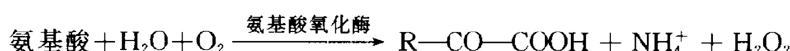
采用含有胆固醇氧化酶-胆固醇酯化酶的双酶电极已经用来测定人体胆汁[103]和血清样品中[104,105]胆固醇含量。在温和条件下，把胆固醇氧化酶固化在胶原蛋白膜上，采用铂电极作为基体电极测定酶促反应释放的过氧化氢，可测定胆固醇浓度范围$(1\times10^{-7}\sim8\times10^{-3})$ mol·L^{-1}。但是，为了校正抗坏血酸、尿酸和酪氨酸等可氧化物质产生的干扰，需要另一支非酶电极作为对照电极[106]。已有文献报道一种快速测定生物材料中胆固醇的电化学装置，将10μl样品注入该装置中盛有可溶性胆固醇氧化酶及酯化酶的恒温容器中（50℃），1min可以获得结

果[107]。在修饰了2-羟乙基异丁烯酯的胶体中固化胆固醇氧化酶及胆固醇酯水解酶，并置于铂电极上检测过氧化氢，可以测定血清样品中游离胆固醇含量[108]。Moody等报道了一种用于胆固醇分析的流动注射分析多管路体系，并讨论了溶液中表面活性剂对测定的影响[109]。

罗颖华等利用吡咯单体在电氧化聚合过程中伴有阴离子嵌入聚合物骨架的性质，使胆固醇酶分子在聚合过程中进入聚合物而得以固化，并通过电聚合条件控制酶膜厚度，所得电极在(+0.5～+0.6)V检测过氧化氢，每支电极可用50次以上，测定结果与常规酶法一致[110]。另一种含有胆固醇氧化酶和酯化酶的双酶电极以氧电极为基体，并已用于流动注射分析测定血清中胆固醇总量[111]。于鹏光等以过氧化氢电极为基体，将胆固醇氧化酶与戊二醛、牛血清蛋白固化形成平面固态膜，制得的电极对游离胆固醇浓度线性响应范围从（1×10^{-5}～1×10^{-3}）mol·L^{-1}，响应时间为15s[112]。

（七）蛋白质、氨基酸和胺类

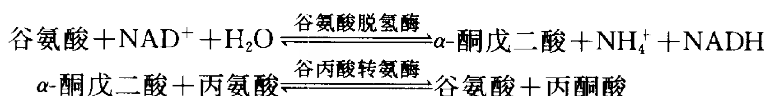
根据氨基酸的生物催化氧化反应，可以制成D-氨基酸和L-氨基酸选择性电极：



$$氨基酸+H_2O+O_2 \xrightarrow{氨基酸氧化酶} R—CO—COOH + NH_4^+ + H_2O_2$$

把相应的氨基酸酶固化在氧电极上，可以测定蛋氨酸、亮氨酸、苯丙氨酸、酪氨酸、光氨酸、赖氨酸和异亮氨酸[113]。在铂电极上化学键合L-氨基酸氧化酶（LAAO），根据过氧化氢的动力学测定结果，可以减少电极测定时间（少于12s），该方法已用于测定光氨酸、亮氨酸、酪氨酸、苯丙氨酸、色氨酸和蛋氨酸。也有报道将L-氨基酸氧化酶固化在经过修饰的碳基电极表面，制成电位型氨基酸选择电极[114]。过氧化氢与碳电极表面基团之间的互相反应似乎是产生电位响应的主要原因，检测NH_4^+的氨基酸电极也有报道[115～118]。

采用谷氨酸脱氢酶（GIDH）、谷氨酸脱羧酶（GIDC）及谷氨酸氧化酶（GIOD）制成的L-谷氨酸选择性酶电极已有报道[119]，这些电极的性能与酶的活性有关。采用脱氢酶可以改进电极的选择性和灵敏度[120,121]。由谷氨酸脱氢酶和吸附在碳电极上的氧化还原中间体3-α-萘酚-耐尔蓝[121]和麦多那蓝[120]组合的传感器也有报道。采用GIDH-氧化还原中间体-酶-底物-放大技术可以显著增加测定灵敏度。



$$谷氨酸+NAD^+ +H_2O \xrightleftharpoons{谷氨酸脱氢酶} \alpha\text{-}酮戊二酸+NH_4^+ +NADH$$

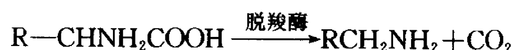
$$\alpha\text{-}酮戊二酸+丙氨酸 \xrightleftharpoons{谷丙酸转氨酶} 谷氨酸+丙酮酸$$

在上述两个反应中，谷氨酸不断循环产生，以致于少量谷氨酸就可以累积产生大量NADH。

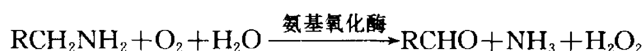
Guilbault等报道了一种性能优越的谷氨酸传感器[122]。该电极由涂布在氧或过氧化氢传感器上的谷氨酸氧化酶构成，灵敏度高（约1.0×10^{-6}mol·L^{-1}），响应时间短（小于1min），对L-谷氨酸有特效而其他物质无干扰，直接测定脑组织中谷氨酸的微电极已在研制并用于活体分析。

将脱辅基L-酪胺酸脱羧酶固化在CO_2气敏电极上，可以制成测定生物液体样品中酪胺酸的传感器[123]。若把L-赖氨酸脱羧酶固化在CO_2电极上，则可以用来测定谷物和食品中的赖氨酸[124]，电极的稳定时间超过40d，响应时间为（5～10）min，对赖氨酸浓度线性响应范围从（50×10^{-5}～0.1）mol·L^{-1}。L-赖氨酸氧化酶电极已用于流动体系中连续监测发酵缸内反应情况，该氧化酶通过戊二醛与明胶结合，并直接固化在带有气体选择膜的氧电极上，L-精氨酸、L-苯丙氨酸和L-鸟氨酸对测定有干扰。

L-赖氨酸和L-精氨酸可以采用双酶体系，脱羧酶-氨基氧化酶，进行快速测定：



$$R—CHNH_2COOH \xrightarrow{脱羧酶} RCH_2NH_2+CO_2$$



$$RCH_2NH_2+O_2+H_2O \xrightarrow{\text{氨基氧化酶}} RCHO+NH_3+H_2O_2$$

氧的消耗量与底物浓度在（1.0～10×10^{-2}）mol·L^{-1}范围之间有线性关系[125]。

已有高选择性L-精氨酸传感器的研究报道，这类传感器检测由精氨酸酶-尿素酶催化反应所释放的氨，对精氨酸浓度线性响应范围的报道值为（3.0×10^{-5}～3.0×10^{-3}）mol·L^{-1}[126]。

把L-丙氨酸脱氢酶固化在氨气敏电极[127]或氧电极上[121]，已制成几种L-丙氨酸传感器。L-丙氨酸脱氢酶在辅酶NAD^+存在下，催化丙氨酸专属性脱氢反应：



$$\text{L-丙氨酸}+NAD^++H_2O \xrightleftharpoons{\text{丙氨酸脱氢酶}} \text{丙酮酸}+NADH+NH_4^+$$

如果将第二种酶，如NADH氧化酶[121]或乳酸脱氢酶[127]共同固化，可以使NAD^+再生。测定能够在盐酸或碳酸盐缓冲溶液中进行，但是硼酸盐和甘氨酸缓冲溶液会降低L-丙氨酸脱氢酶的活性[128]。此外，高灵敏度的L-组氨酸电极已有报道，并用来测定尿样中的组氨酸含量[129]。

采用苏氨酸脱氨酶和氨气敏电极制成的电位型苏氨酸选择性传感器已用来测定生物体液和食品样品，该传感器对苏氨酸浓度的线性响应范围（1.0×10^{-4}～2.0×10^{-1}）mol·L^{-1}[130]。对色氨酸细菌传感器和固化酶传感器所进行的比较研究表明，酶传感器至多稳定5d，而细菌传感器可以保持其功能3周以上。

为了测定血清样品中总蛋白含量，首先用胃蛋白酶将血清中蛋白质水解，然后采用专属性酪氨酸电极测定水解生成的酪氨酸[131]。该电极每天分析（10～20）个样品，在（15～20）d内有效，检测下限为1.0×10^{-5}mol·L^{-1}，线性浓度范围向上可延伸至2.5×10^{-4}mol·L^{-1}。在流动体系中蛋白质总量可以按下列步骤测定，首先将蛋白质置于一反应器中由蛋白酶分解，再通过固化有L-氨基酸氧化酶（LAAO）的玻璃片，将氨基酸转化为氨，对牛血清蛋白的测定范围（0.1～100）×10^{-6}mol·L^{-1}[132]。

已有报道采用酶电极选择性测定谷氨酰胺含量。有人将不同的生物催化剂（酶、细菌、动物肾脏线粒体部分）固化在氨气敏电极上进行比较，认为组织切片电极的综合特性最为理想[133]。已用该类电极测定了脑脊髓液[134]和哺乳动物细胞中[135]谷氨酰胺的含量。

将L-天冬氨酸酶化学固化在氨气敏电极上制成的传感器可以测定L-天冬氨酸，电极线性响应范围（0.7～20）×10^{-3}mol·L^{-1}，斜率为59mV，电极稳定时间不少于20d[136]。

我国学者研制了多种酶和生物组织传感器测定氨基酸、酚和儿茶酚胺、谷氨酰胺及细胞色素[137~153]。其中，多数工作集中于采用不同动物、植物组织切片和匀浆制作传感器，测定儿茶酚胺类化合物和氨基酸。

纪学锋、章咏华用全氟磺酸酯阳离子交换树脂AQ将D-氨基酸氧化酶、辣根过氧化物酶共同包埋在玻碳电极表面，以1,1′-二（α-羟基乙基）二茂铁为氧化还原中间体，制成电流型双酶电极，工作电位为+0.18V，响应时间小于50s，可测定200次以上，线性浓度响应范围（0.05～0.75×10^{-3}）mol·L^{-1}[137]。孔继烈、邓家祺等分别把谷氨酸脱羧酶和大肠杆菌培养液用海藻酸钠和氯化钙固化在CO_2气敏电极上，制成电位型酶和细菌传感器，两种电极的线性响应范围，响应时间和斜率相差不多，但使用寿命相差甚大，细菌电极为34d，而酶电极仅为5d[138]，与国外对苏氨酸电极所作的研究结果十分相似[129]。俞宝明采用化学交联法把赖氨酸脱羧酶和碳酸酐酶固化在CO_2透气膜上，制成的双酶电极比单酶电极寿命增加，响应时间减少，线性浓度响应范围加宽[139]。吕东津等将赖氨酸脱羧酶直接固化在CO_2电极上，并采用橡胶透

气膜改善选择性，电极线性响应范围为（0.0025～0.1）%，电位斜率为（50～55）mV，工作寿命可达30d，已用于发酵过程中赖氨酸检测[140]。

邓家祺等以动物，植物组织原生酶为酶源，研制了一系列测定各种氨基酸的生物组织传感器。方跃，邓家祺等以丙酮提取甜菜组织中酪氨酸氧化酶，所得粉浆成膜[(0.05～0.5)mm]置于氧电极上测定酪氨酸，电极寿命可达30d[141]。狄平平，邓家祺将猪肝组织切片夹在氨透气膜和尼龙网中，制成的丝氨酸电极线性浓度响应范围($5.1\times10^{-5}\sim3.2\times10^{-3}$)mol・$L^{-1}$，检测下限达$3.1\times10^{-5}$mol・$L^{-1}$[142]。孔继烈，邓家祺等以鸡肾切片作为L-赖氨酸电极，线性响应范围($5.0\times10^{-5}\sim7.0\times10^{-3}$)mol・$L^{-1}$，响应时间(5～8)min，电极寿命14d，除了L-亮氨酸外，其他17种氨基酸均无干扰[143]。庄云龙，漆德瑶等用莴苣切片与CO_2气敏电极制成L-组氨酸传感器，其线性范围($1.0\times10^{-4}\sim1.0\times10^{-3}$)mol・$L^{-1}$，检测下限为$3.2\times10^{-5}$mol・$L^{-1}$，电位斜率为54.2mV，同时研究了酶促反应动力学机理并测定了有关动力学参数[144]。

沈国励，俞汝勤等以土豆组织多酚氧化酶为酶源，采用土豆切片和氧电极制成植物组织传感器对邻苯二酚浓度的线性响应范围($(2.2\sim80)\times10^{-6}$g・ml^{-1})[145]。漆德瑶等采用土豆组织匀浆与碳糊混合制多酚氧化酶电极，并以示差脉冲扫描伏安法［扫速：8mV・s^{-1}；电位范围：（−0.2～+0.2）V］测定儿茶酚胺类化合物多巴胺，检测下限可达1.8×10^{-6}mol・L^{-1}；电极在5℃保存，每天测定一次，20d后电极响应仅下降20%[146]。

邓家祺等将香蕉肉1mm切片夹在尼龙网和氧透气膜之间，安装在氧电极上制成儿茶酚电极，电极检测下限达10^{-5}mol・L^{-1}，工作寿命为2周[147]。宋又群等研制了类似的香蕉组织电极，利用香蕉中丰富的多酚氧化酶测定邻苯二酚[148]。

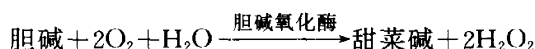
林志红，乔文建等利用菠菜和茄子组织中所含的多种儿茶酚氧化酶，分别制成组织均浆碳糊电极[149,150]，其原理为利用酶促反应将儿茶酚类化合物氧化为醌，后者在电极上产生伏安响应。测定方法为电极首先在0.2V静置（10～15）s后，以150mV・s^{-1}速度进行电位扫描，记录2.5次微分伏安曲线。两种电极对多巴胺的线性响应范围和检测下限分别为（$1.7\times10^{-6}\sim1.6\times10^{-4}$）mol・$L^{-1}$，$7.1\times10^{-7}$mol・$L^{-1}$和（$5.8\times10^{-6}\sim6.5\times10^{-4}$）mol・$L^{-1}$，$1.8\times10^{-6}$mol・$L^{-1}$[150]。他们认为抗坏血酸（AA）和去甲肾上腺素（NE）对测定无干扰，并用菠菜组织电极进行了动物脑内神经递质多巴胺在体测定的可行性研究[149]。

漆德瑶等采用苹果和仙人球切片，与氨气敏电极偶合，制成L-谷氨酰胺和L-天冬酰胺植物组织传感器。电极的米氏常数（K_m）在（5.3～8.0）mol・L^{-1}之间，电极寿命约为（13～16）d[151]。庄云龙、漆德瑶等将月季花瓣用戊二醛固化，夹在尼龙布和氨透气膜之间制成L-谷氨酰胺传感器。其线性响应范围在($1.0\times10^{-4}\sim1.1\times10^{-2}$)mol・$L^{-1}$之间，检测下限$3.2\times10^{-5}$mol・$L^{-1}$，电位斜率50mV[152]。杨庆玲等以氨气敏电极为基础电极，将猪肾切片夹在聚酯和聚碳酸酯膜之间，制成动物组织L-谷氨酰胺电极，其线性响应范围（$1.0\times10^{-4}\sim5.0\times10^{-2}$）mol・$L^{-1}$，电极响应时间为5min[153]。

沈国励、俞汝勤等曾于1988年采用猪肾组织，以氧电极为基体电极制成了生物传感器，并用于测定细胞色素C，线性响应范围为（0.01～0.227）g・L^{-1}，采用动力学方法测定，回收率为98.8%，标准偏差为3.4%[154]。

（八）胆碱和胆碱酯类

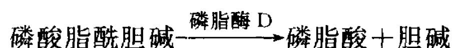
将胆碱氧化酶，或者将胆碱氧化酶与乙酰胆碱酯化酶共同固化在铂电极顶端薄膜内，制成的酶电极可用于胆碱和乙酰胆碱[155,156]，以及含胆碱磷酸脂类化合物分析[157,158]，酶促反应中生成的过氧化氢在电极上被检测，



$$\text{胆碱} + 2O_2 + H_2O \xrightarrow{\text{胆碱氧化酶}} \text{甜菜碱} + 2H_2O_2$$

这类电极的线性浓度响应范围，对胆碱一般为（1～300）$\times 10^{-6}$mol·L^{-1}，对乙酰胆碱为（1～600）$\times 10^{-6}$mol·L^{-1}[155,156,159]。

采用共同固化磷酸脂酶 D 和胆碱氧化酶的铂电极，可以测定含有胆碱的磷酸脂含量，



$$\text{磷酸脂酰胆碱} \xrightarrow{\text{磷脂酶 D}} \text{磷脂酸} + \text{胆碱}$$

上述反应中氧的消耗及过氧化氢的生成都已成功地在酶电极中被定量检测[157,158]。这类电极已用于血清等样品的测定，检测下限为 0.01g·L^{-1}[158]。

卜海之以玻璃 pH 电极为基体电极，三月桂胺为中性载体，制成聚乙烯醇丁醛膜乙酰胆碱酯酶电极，并对采用三种不同共价交联固化方法制作的电极性能进行研究，这些电极对乙酰胆碱的线性浓度响应范围为（10^{-2}～10^{-4}）mol·L^{-1}，酶活性可保持 2 个月之久[160,161]。

采用酶电极测定各类化合物的部分情况汇总于表 12-3。

表 12-3　采用酶电极测定的各类化合物

测定对象	所用酶	文献
糖类		
葡萄糖	葡萄糖脱氢酶	1～4
	葡萄糖氧化酶	23～34
尿中的葡萄糖	葡萄糖氧化酶	19
发酵液中的葡萄糖	葡萄糖氧化酶和过氧化氢酶	35，36
半乳糖	半乳糖氧化酶	9～11，40
	β-半乳糖苷酶和葡萄糖氧化酶	12
血清和血浆中的半乳糖	半乳糖氧化酶	10，13
麦芽糖	葡萄糖淀粉酶和葡萄糖氧化酶	12，14，39
	低聚糖脱氢酶	15，16
蔗糖	蔗糖酶、变旋酶、葡萄糖氧化酶	12，18
牛奶中的乳糖	乳糖氧化酶	20，21
食品中的乳糖	乳糖氧化酶	22
醇类		
乙醇	醇氧化酶	47，48
	醇脱氢酶	49，53～55
酒精饮料中的乙醇	醇脱氢酶	52
酸类		
乳酸	乳酸脱氢酶	56～67
丙酮酸	乳酸脱氢酶	68
尿酸	尿酸酶	69
	尿酸酶和过氧化物酶	70
水杨酸	水杨酸羟化酶	73～75
草酸	草酸脱羧酶	76～78
	草酸氧化酶	79，80
	植物组织	82～84
抗坏血酸	抗坏血酸酶	85～87
	抗坏血酸酶和过氧化氢酶	88
	黄瓜组织	89，90
肌酸和肌酸酐	肌酸酐酰氨水解酶、肌氨酸氧化酶、肌酸酐脒基水解酶	92
	谷氨酸脱氢酶、肌酸酐脱亚氨酶	93～95
生物嘌呤类		
次黄嘌呤	黄嘌呤氧化酶	96，102
黄嘌呤	黄嘌呤氧化酶	97～99
肌苷	核苷磷酸酶和黄嘌呤氧化酶	100
鸟嘌呤	动物组织鸟嘌呤脱氨酶	101
胆固醇		
	胆固醇氧化酶	103，104，110，112
	胆固醇氧化酶-胆固醇酯化酶	111，104～107
	胆固醇氧化酶、胆固醇酯水解酶	108
蛋白质、氨基酸及胺类		
酪氨酸	酪氨酸氧化酶	141
	辅酶 L-酪氨酸脱羧酶	123
赖氨酸	L-赖氨酸脱羧酶	124
	赖氨酸脱羧酶和碳酸酐酶	139
	赖氨酸脱羧酶	140
	鸡肾切片	143
L-谷氨酸	谷氨酸脱氢酶、谷氨酸脱羧酶，及谷氨酸氧化酶	119
谷氨酸	谷氨酸氧化酶	122
	谷氨酸脱羧酶	138
L-精氨酸	精氨酸酶-尿素酶	126
L-丙氨酸	L-丙氨酸脱氢酶	127，121
苏氨酸	苏氨酸脱氨酶	130
L-天冬氨酸	L-天冬氨酸酶	136

续表

测定对象	所　用　酶	文献	测定对象	所　用　酶	文献
丝氨酸	猪肝组织	142	L-天冬酰胺	仙人球切片	151
组氨酸	莴苣切片	146	细胞色素C	猪肾组织	154
邻苯二酚	土豆切片	145	胆碱和胆碱酯类		
	香蕉肉	148			
多巴胺	土豆切片	146	胆碱和乙酰胆碱	胆碱氧化酶	155
	菠菜和茄子组织	147，150		胆碱氧化酶和乙酰胆碱酯化酶	156
儿茶酚	香蕉肉	147			
L-谷氨酰胺	苹果切片	151	胆碱磷酸脂	磷脂酶和胆碱氧化酶	157、158
	月季花瓣	152	乙酰胆碱	乙酰胆碱酯酶	160，161

第二节　免疫电化学生物传感器

电化学免疫分析是将免疫方法与电化学检测技术结合起来的一种免疫分析方法。该方法以免疫反应的特异性与电化学方法的高灵敏度作为自身的特点。与免疫分析中最常用的放射免疫法相比，电化学免疫分析不需要使用价格昂贵的放射专用设备，不会产生放射性污染，所用试剂便宜而且稳定，近年来获得迅速发展。

最引人注目的是伏安免疫分析法和免疫电化学生物传感器。免疫电化学生物传感器（免疫电极）是将抗体或抗原作为生物敏感元件，电化学电极作为换能器的新型传感器。其测定原理是通过固化抗体（或抗原）与抗原（或抗体）的免疫反应，引起标记物浓度或活性发生变化，或者直接引起电极本身性能变化，进而通过电极检测抗原（或抗体）和半抗原含量。所采用的免疫分析方法有均相免疫分析和异相免疫分析。免疫电化学生物传感器根据具体情况可以对抗体（或抗原）进行标记，也可以不标记，分为标记免疫传感器和非标记免疫传感器两大类。目前，很多免疫电极采用标记方法，特别是选用酶作为标记物。免疫电极的电化学检测方式与酶电极相似，既可以采用检测电流大小，也可以采用检测电位变化等方式来进行定量分析。

一、免疫分析类型

免疫电化学生物传感器中所采用的免疫分析形式分为两种，即根据是否将抗体-抗原复合体与未结合的抗体、抗原进行分离，分为均相免疫分析和异相免疫分析。

异相免疫分析方法是将免疫反应中生成的复合物与未反应的游离抗体或抗原，用物理方法进行分离。由于预先分离，可以避免基体和试剂中电活性物质和吸附物质对下一步电化学测量的干扰。在异相免疫分析中，根据抗体和抗原的反应类型又可以分为竞争反应型和夹心反应型两类。竞争反应是指标记抗原和样品中未标记抗原共同竞争与固相抗体反应，该竞争反应可以在两种抗原同时存在时进行，也可以分步进行。夹心反应是指固相抗体首先与样品抗原反应，再进一步与外加标记抗体反应生成抗体-抗原-标记抗体三元复合物。

均相免疫分析方法不将免疫反应中生成的抗体-抗原复合物与游离抗体或抗原分离，在各种组分共存下进行最终电化学测量。该方法虽然存在着干扰问题，但是在实际应用时却十分方便。

二、标记物选择

在电化学免疫分析中，直接检测抗原或抗体的机会不多，往往需要给抗原或抗体联接具

有氧化还原特性的标记物，以便电化学电极进行检测。常用的标记物有金属离子、电活性有机基团和酶。

免疫电化学生物传感器常用酶作为标记物，并通过电极对酶促反应体系进行电化学监测，从而确定被标记抗体或抗原的浓度和变化情况。因比，标记酶必须具有高度催化活性，能够快速引发反应，分析时间短，并且易与抗体或抗原反应，标记牢靠等特点。在确定酶促反应体系时，则应根据所采用的电化学检测方式进行具体选择。

对于采用电流法进行测定的免疫电极，所选反应体系的底物和产物中，其中之一必须具有电活性，其浓度随着标记酶的含量和活性而变化。例如选择葡萄糖氧化酶（GOD）作为标记酶时，底物葡萄糖在溶解氧的作用下，经酶催化，生成葡萄糖酸内酯和过氧化氢。采用铂电极在一定电位下测定 H_2O_2 氧化电流，就可测定标记酶的含量与活性，进而测定酶标记抗体或抗原的含量。又如采用过氧化氢酶作为标记物时，加入底物 H_2O_2 后，底物在过氧化氢酶催化下迅速分解为水和氧，通过电极测定 H_2O_2 含量，可检测过氧化氢酶活性，得出酶连抗体或抗原的含量。

当采用电位法进行最终电化学检测时，在所选酶促反应体系中，必须存在一种能用离子选择性电极进行准确测定的离子。例如，选用尿素酶作为标记时，尿素为底物，以氨气敏电极检测酶促反应生成的氨，从而确定用酶标记的抗体或抗原浓度。选用辣根过氧化物酶（HRP）作标记时，可以采用 H_2O_2 和 I^- 作为底物，用碘离子选择性电极测定 I^- 浓度变化；也可以采用对氟苯胺作为底物，以氟离子选择性电极测定反应产物 F^- 含量。当选用乙酰胆碱酯酶（AchE）作标记酶时，可采用乙酰胆碱作为底物，用 pH 电极检测酶反应过程中酸度变化，从而测定酶标记抗体或抗原的含量。

采用酶作为标记时，酶的催化活性会因免疫反应发生而降低。因比，可以根据所标记酶活性差别，测定参加反应的抗体含量，此方法可用于不经分离步骤的均相免疫分析。

三、免疫电极的分析应用

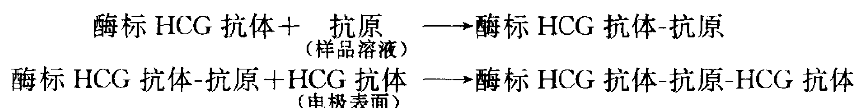
（一）固化抗体免疫电极

Aizawa 等研制了一种专门测定肿瘤抗原——甲胎蛋白（AFP）的免疫传感器[162]。该传感器将 AFP 抗体共价固化在由乙酸纤维素，1,8-双氨-4-甲胺辛烷和戊二醛制成的薄膜中。免疫反应为竞争类型，即样品中的 AFP 抗原和标记了过氧化氢酶 AFP 抗原共同竞争与电极薄膜上固化 AFP 抗体反应。此后，加入 H_2O_2 底物，传感器以电流法测定过氧化氢酶活性，AFP 的测定范围（$0.01\sim10\times10^{-6}$）$g\cdot L^{-1}$。另一类免疫电极可以测定人血清中的白蛋白（HSA）和胰岛素（Insulin）[163]。其结构为在氧电极上用圆形套环固定一层特殊的尼龙网，该网固化有抗体，制成的免疫电极检测白蛋白的范围（$1\sim25\times10^{-9}$）$g\cdot L^{-1}$，检测胰岛素的范围（$5\sim100\times10^{-9}$）$g\cdot L^{-1}$。

人绒毛膜促性腺激素（HCG）是由胎盘细胞分泌的一种激素，对妇女妊娠的早期诊断具有重要意义。已有数种测定 HCG 的免疫电极研制成功[164~167]。Yamamoto 等提出的方法是在离子选择性电极上进行抗原-抗体反应，测定是在固化有相应抗体，经过溴化氰处理过的电极上进行[164]。该修饰电极与含有抗原的溶液接触后，抗原与抗体反应生成复合物，使电极电位向正偏移，电位变化与 HCG 浓度成正比。由于免疫反应的特异性，该免疫电极仅对人尿液中的 HCG 产生响应，其他成分不干扰测定。采用乙酰胆碱酯酶（AchE）标记抗原，以平面 pH 电极作为基体的传感器也可进行专属性 HCG 分析[165]。HCG 抗体以膜的形式固化在聚乙烯网

上，样品中的HCG抗原和定量加入的AchE酶标抗原与膜上固化抗体发生竞争反应，并从样品溶液中分离出来。反应后的膜片固定在pH电极上，并浸入含有$10^{-2}mol \cdot L^{-1}$乙酰胆碱，$0.1mol \cdot L^{-1}NaNO_3$的$10^{-3}mol \cdot L^{-1}$磷酸盐缓冲溶液中。膜上的标记酶催化溶液中底物发生反应，使溶液pH改变，pH变化率与样品HCG含量成反比。该传感器测定HCG的检测下限可达$1\times10^{-9}mol \cdot L^{-1}$。

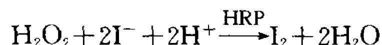
Robinson等采用葡萄糖氧化酶(GOD)标记抗体，采用夹心反应测定HCG[166]。这是一种固化抗体电流型酶免疫电极，抗体固化在活化玻碳电极上，该电极既用来分离样品中的抗原，又用来检测标记酶的活性。传感器在测定中使用了两种单克隆抗体，分别与抗原的不同位点结合。原理如下：



首先，样品溶液中HCG与酶标抗体反应生成复合物，然后将固化有HCG抗体的电极插入样品溶液捕俘该复合物，即通过夹心反应生成三元复合物，最后将电极移至含有底物和氧化还原中间体的溶液中采用循环伏安法测定标记酶的催化活性。该免疫电极使用后，可浸入尿素溶液中浸泡5min，打开抗体-抗原结合键，使电极再生。该电极测定血清中HCG的灵敏度可达$9mu \cdot ml^{-1}$。

为了测定生物体液中的乙型肝炎表面抗原（HBsAg），已研制了几种固化抗体免疫电极[158~170]。这类电极选用了碘离子选择性电极作为基体电极。首先将辣根过氧化物酶（HRP）标记在HBsAg的抗体γ-球蛋白上，并将此酶标抗体固化在明胶膜内，再将该活性膜修饰在碘离子选择性电极表面，制成免疫电极[168,169]。

在H_2O_2和碘化物溶液中，辣根过氧化物酶催化反应如下：



根据碘离子浓度变化，可以测定HRP的催化活性，并测出HBsAg含量。此法对HBsAg的检测下限达$1\times10^{-7}g \cdot L^{-1}$[169]。Blake等制成固化抗体电极，并用此电极浸入样品溶液萃取HBsAg抗原，然后将电极插入标记了辣根过氧化物酶的HBsAg抗体溶液，根据夹心反应原理，电极表面生成了三元夹心复合物[171]。标记酶的含量可在上述H_2O_2和I^-溶液中测出，从而计算出样品中HBsAg抗原浓度。

采用竞争型酶标免疫反应原理，可以测定牛血清蛋白（BSA）和环化腺苷酸（cAMP）[172]。该方法使用氨气敏电极，连续测定从尿素（底物）生成氨的速率，从而检测结合在固化抗体上尿素酶标记抗原的含量。该传感器能够准确而灵敏地测定蛋白质和环化腺苷酸，对BSA的检测下限为$10^{-5}g \cdot L^{-1}$，对cANP检测下限为$10^{-8}mol \cdot L^{-1}$，同时对环化鸟苷酸（cGMP）、鸟苷酸（GMP）和腺苷酸（AMP）有良好的选择性。

测定17-β-雌二醇（一种类固醇）是应用竞争型免疫反应进行分析的又一个例子[173]。雌二醇抗体被固化在猪皮蛋白膜上，该膜在含有雌二醇和标记有辣根过氧化物酶的类固醇溶液中保温一段时间，以进行竞争反应。最后，将含有标记酶的蛋白膜固定在碘离子选择性电极的表面，在底物溶液中测定酶活性及抗原（雌二醇）含量。在$(5.7\times10^{-11}\sim9.2\times10^{-9})mol \cdot L^{-1}$范围内，电极电位是抗原浓度的函数。

采用双抗体，酶标抗原和氨气敏电极作为传感元件可以测定半抗原二硝基苯（DNP）[174]。第一抗体（Ab_1）为DNP抗体，其作用是捕获样品中的DNP抗原。第二抗体（Ab_2）为固化

免疫球蛋白（IgG）抗体，其作用是与DNP抗体结合，将酶标抗原-抗体复合物从溶液中分离出来。最后，氨气敏电极测定标记酶催化底物生成氨的速度，电极电位的变化率与标记酶反应活性成正比。免疫反应机理如下：



样品中DNP和用腺嘌呤核苷脱氨酶（ADA）标记的DNP首先在溶液中竞争与DNP抗体（Ab_1）反应生成复合体。当固化免疫球蛋白（IgG）抗体的多孔微球加入溶液后，复合体进一步与固化IgG抗体结合，从而与原来未反应的酶标DNP抗体分离，因此可以根据结合在固化抗体上的酶量。测定出样品中DNP含量。由于抗原与Ab_1反应时为竞争免疫反应，所以标记酶量高，表示样品中抗原含量少；而酶量少时，则表示样品中抗原含量多。该传感器对半抗原二硝基苯DNP的检测下限可达10^{-10}mol・L^{-1}。

有人提出了一种测定药物利度卡因（Lidocaine）和茶碱（Theophylline）的生物传感器[175]，其特点是含有固定量抗体，二茂铁标记药物（标记抗原），酶和底物。当样品中没有药物时，二茂铁标记药物与抗体充分反应；当样品中含有药物时，此药物与二茂铁标记药物竞争与抗体反应 。由于未参加免疫反应的游离二茂铁（游离标记抗原）可以作为酶促反应与电极之间的氧化还原中间体，所以，电极上电流增量与样品中药物含量成正比。

免疫传感器也可用于气体物质分析，例如测定空气中微量药物。测定气态地谷辛的酶修饰免疫传感器已有报道[176]，该传感器中含水多孔膜中包括抗体，酶标记抗原和底物等（地谷辛抗体、葡萄糖-6-磷酸脱氢酶标记地谷辛、葡萄糖-6-磷酸、NAD^+），在测试中显示了很高的灵敏度和良好的选择性。

Guilbault等报道了一种气相可卡因传感器[177]。该传感器由固定有苯甲酰芽子碱抗体的9MHz压电晶体构成，与空气中可卡因（抗原）反应时具有很高的灵敏度和选择性。该晶体在7d中保持84%的初始反应活性，13天后仍达到36%，灵敏度为50Hz/（1ng・g^{-1}），但是，该传感器不能在湿度高于50%的环境中使用。

（二）固化抗原免疫电极

华色曼抗体（Wasserman Ab）可用于梅毒诊断，一种测定这类抗体蛋白的专属性免疫传感器已有报道。该传感器采用心磷脂作为抗原，利用卵磷脂和胆固醇提高其反应能力。将上述三种“液体”物质固化在乙酸纤维素膜中，使该膜对华色曼抗体具有很强的免疫反应活性。传感器的不对称电位取决于抗体的浓度[178,179]。

固化梅毒抗原可以用来分析血清中的梅毒抗体，键合抗原和抗体间产生的接触电位可以测量，并且电位波动很小[180]。

采用免疫反应原理测定地谷辛抗体已有报道[181,182]。由抗原，离子载体和基体膜组成的免疫电极成功地测定了血清样品中地谷辛抗体[182]。该传感器将抗原（地谷辛）化学偶合在离子载体（顺二氨基苯-18-冠-16）上形成抗原-载体复合物。该复合物与塑料支持膜结合，安装在常规钾离子选择性电极表面。当加入适量抗体后，电极电位变化并与抗体浓度成正比。由于该抗体对地谷辛有极强的亲合性，此测定不仅灵敏度高，而且所受的干扰几乎可以忽略不计。含有抗原和离子载体的敏感膜可以保持其活性达1个月之久。

一种电位型免疫传感器可以分辨2，4-二硝基苯单克隆抗体和多克隆抗体[183,184]。耦合在

离子载体上的抗原与抗体反应，改变了离子载体的负载特性，并产生电位变化。该传感器的特点是抗原与抗体的免疫反应仅仅在电极尖端进行，显示出可逆的响应。

参 考 文 献

1 Wollenberger U, Schller F, Pfeiffer D, et al. Anal Chim Acta, 1986; 187: 39

2 Mullen W H, Churchouse S, Vadgama P. Analyst, 1985; 110: 925

3 Gunasinghwm H, Tan C H. Anal Chim Acta, 1990; 229: 83

4 Fisch N M, Fox R I, Tornhill N F et al. Computer Applications in Fermentation Technology: Modelling and Control of Biotechnological Process, New York: Elsevier, 1989: 47

5 Marko-Varga G, Appelqvist R, Gorton L. Anal Chim Acta, 1986; 179: 371

6 Lolbel E, Rishpon J. Anal Chem, 1981; 53: 51

7 Tsuchida T, Yoda K. Enzyme Microb Technol, 1981; 3: 326

8 Schichin M, Kawamori R, Gorija R, et al. Diabetologia, 1983; 24: 179

9 Cheng F, Christian G. Anal Chim Acta, 1979; 26: 104

10 Buffone G, Johnsson J M, Lewis S A et al. Clin Chem, 1980; 26: 339

11 Lange F, Gstrein E, Geibel J et al. Bioelectrochem Bioenerg, 1983; 11: 365

12 Bertrand C, Coulet P R, Gautheron D C. Anal Chim Acta, 1981; 126: 23

13 Taylor P, Kmetec E, Johnson. Anal Chem, 1977; 49: 789

14 Pfeiffer D, Scheller F, Janchen M, et al. Biochimte, 1980; 62: 587

15 Ikeda T, Schibata, Senda M. J Electroanal Chem, 1989; 261: 351

16 Ikeda T, Shibata T, Senda M, et al. Anal Chim Acta, 1990; 280: 75

17 Gorton L, Appelqvist R, Johansson G, et al. J Chem Technol Biotechnol, 1989; 46: 327

18 Sato I, Karube I, Suzuki S. Biotechnol Bioeng, 1976; 18: 269

19 Lundbaeck H, Olsson B. Anal Lett, 1985; 18: 871

20 Pilloton R, Mascini M, Caseila I G, et al. Anal Lett, 1987; 20: 1803

21 Matsumoto K, Hamada O, Ukeda H. et al. Agric Biol Chem, 1985; 49: 2131

22 Hamid J A, Moody G J, Thomas D R. Analyst, 1989; 114: 1587

23 章咏华，冯连玉. 应用化学，1990; 7 (4): 93

24 冯连玉，章咏华. 分析化学，1991; 19: 22

25 车广礼，冯连玉，章咏华等. 分析化学，1991; 19: 650

26 邵正中，方跃，于同隐等. 高等学校化学学报，1991; 12: 847

27 方跃，邵正中，邓家祺等. 科学通报，1992; 37: 327

28 董绍俊，田敏，刘柏峰，分析化学，1993; 21: 255

29 薛怀国，穆绍林. 高等学校化学学报，1993; 14: 138

30 郭黎平，李星全，高倩等. 分析化学，1992; 20: 828

31 吴辉煌，陈维斌，周绍民. 化学传感器，1992; 12 (1): 64

32 柴欣生，张国雄. 分析化学，1991; 19: 820

33 胡军，Hendry S P. 生物化学与生物物理进展，1990; 17: 235

34 赵文运，王雅琴，赵振学等. 化学传感器，1992; 12 (1): 59

35 赵裕蓉，张鹏等. 化学传感器，1991; 11 (1): 36

36 赵裕蓉，张鹏等. 化学传感器，1991; 11 (3): 76

37 丁桂蓉. 分析仪器，1991; (2): 75

38 戴愉勤，张国雄. 化学传感器，1992; 12 (1): 68

39 周慧，刘辉，查晓等. 分析化学，1990; 18: 370

40 纪学锋，章咏华. 分析化学，1993; 21: 519

41 Hsiue G H, Chou Z S, Yu N et al. J. Appl. Ploym. Sci., 1987; 84: 319

42 Fischer M, Laudet A, Vire J C, et al. J. Pharm. Beig., 1982; 37: 202
43 Yasuda K, Nigagi H, Hamada H et al. Analyst, 1984; 109: 61
44 Petersson B A. Anal Chim Acta, 1988; 209: 2239
45 沈国励，马铭，曾鸽鸣，俞汝勤. 高等学校化学学报，1989；10：308
46 俞宝明，陈文飞，朱淑娟等. 化学传感器，1992；12 (1)：43
47 Guilbault G G, Nanjo M. Anal Chim Acta, 1975; 75: 169
48 Verduyn C, Zomerdijk T P L, Dijken J P et al. Appl Microbiol Biotechnol, 1984; 19: 181
49 Blaedel W J, Engstrom R C. Anal Chem, 1980; 52: 1691
50 Laval J M, Bourdillon C, Moiroux J. J Am Chem Soc, 1984; 106: 4701
51 Cenas N, Gaite J R, Kulys J. Biotechnol Bioeng, 1984; 26: 551
52 Kitagawa Y, Kitabatake K, Kubo I et al. Anal Chem, 1987; 218: 127
53 Albery W J, Bartlett P N, Cass A E, et al, J Electroanal Chem, 1987; 218: 127
54 Sim K W. Biosensors Bioelectron, 1990; 5: 311
55 纪学锋，章咏华. 分析化学，1993；21：267
56 Gorton L, Hedlund A. Anal Chim Acta, 1988; 218: 91
57 Soutter W P, Sharp F, Clark D M. Br J Anaesth, 1978; 50: 445
58 Durliat H, Comtat M. Anal Chem, 1980; 58: 2109
59 Shinbo T, Sugiura M, Kama N. Anal Chem, 1979; 51: 100
60 Mizutani F, Yamanaka T, Tanabe Y et al. Anal Chim Acta, 1985; 177: 153
61 Tsuchida T, Takasugi H, Yoda K et al. Biotechnol Bioeng, 1985; 27: 873
62 Clark L C, Noyes L K, Grooms T A et al. Clin Biochem, 1984; 17: 288
63 Laval J M, Bourdillon C. J Electroanal Chem, 1983; 152: 125
64 Kulys J J. Enz Microb, 1981; 3: 344
65 Malinausakas S A, Kulys J J. Anal Chem, 1978; 98: 31
66 Scheller F, Schubert F, Renneberg R, et al. Biosensor, 1985; 1: 135
67 Mizutani F, Shimura Y, Tsuda K. Chem Lett, 1984; 199
68 Suaud-Chagny M F, Gonon F G. Anal Chem, 1986; 58: 412
69 Janchen M, Grunig G, Bertermen K. Anal Lett, 1985; 18: 1799
70 Kulys J J, Laurinavicius V S A, Pesliakine M V. et al. Anal Chim Acta, 1983; 148: 13
71 Kawashima T, Rechnitz G A. Anal Chim Acta, 1976; 83: 9
72 Kawashima T, Arima A, Hatakeyama N et al. Nippon Kagaku Kaishi, 1980; 10: 1542
73 Fonong T, Rechnitz G A. Anal Chim Acta, 1984; 158: 357
74 Frew J E, Baylioff S W, Gibbs P N B et al. Anal Chim Acta, 1989; 224: 39
75 Nabi-Rahni M A, Guilbault G G, Olivera G N. Anal Chim Acta, 1986; 181: 219
76 Bradley C R, Rechnitz G A. Anal Lett, 1986; 19: 151
77 Yao S, Wolfson J, Takarsky J. Bioelectrochem Bioenerg, 1975; 2: 348
78 Kobos R K, Ramsey T A. Anal Chim Acta, 1980; 121: 11
79 Nabi-Rahni M A, Guilbault G G, Olivera G N Anal Chem, 1986; 58: 523
80 Amini M A S, Vallon J J, Bichon Anal Lett, 1989; 22: 43
81 Assolant-Vinet C H, Bardeletti G, Coulet P R. Anal Lett, 1987; 20: 513
82 方跃，蔡蓉晖，邓家祺等. 高等学校化学学报，1991；12：1598
83 漆德瑶，庄云龙，郑晓红. 应用化学，1992；9 (5)：90
84 宋又群，沈国励. 分析化学，1992；20：186
85 Matsumoto K, Yamada K, Osajima Y. Anal Chem, 1981; 53: 1974
86 Posadka P, Macholan L. Collect Czech Chem Commun, 1979; 443: 395
87 Vincke B J, Devleeschouwer M, Partriarche G J. Anal Lett, 1985; 18: 1593
88 金利通，刘海鹰，方禹之. 分析化学，1993；21：584

89 屠一峰，邓家祺．分析化学，1993；21：401
90 徐隽，张颖君等．食品科学，1991；(10)：47
91 Diamandis E，Handjiioannou T. Clin Chem，1981；27：455
92 Tsuchida T，Yoda K. Clin Chem，1983；29：51
93 Kihara K，Yasukawa E. Anal Chim Acta，1986；183：75
94 Mascini M，Fortunati S，Moscone D et al. Anal Chim Acta，1985；171：175
95 Guilbault G G，Chen S P，Kuan S S. Anal Lett，1980；13：1607
96 Suzuki M，Suzuki H，Karube I et al. Anal Lett，1989；22：2915
97 Mulchandani A，Luong J H T，Male K B. Anal Chim Acta，1989；221：215
98 Haemmerli D，Suleiman A A，Guilbault G G. Anal Lett，1990；28：577
99 Watanabe E，Endo H，Hayashi T et al. Bioseneors，1986；2：235
100 Mcscini M，Brajter-Toth A. Anal Chem，1987；59：954
101 邓家祺，孔继烈，何红．高等学校化学学报，1992；13：583
102 罗颖华，王立红．化学传感器，1990；10 (2)：35
103 Mascini K，Tomassetti Ianiello M. Clin Chim Acta，1983；132：7
104 Wollenberger U，Scheller F，Atral P. Anal Lett，1980；13：825
105 Sato I，Karube I，Suzuki S. Biotechnol Bioeng，1977；19：1095
106 Bertrand C，Coulet P R，Gautheron D C. Anal Lett，1979；12：1477
107 Clark L C，Duggan G，Grooms T et al. Clin Chem，1981；27：1978
108 Wollenberger U，Kuhn M，Scheller F et al. Bioelectrochem Bioenerg，1983；11：307
109 Moody G J，Sanghera G S，Thomas J D R. Analyst，1988；113：1419
110 罗颖华，郑东升，张荣坤等．高等学校化学学报，1991；12：1320
111 罗颖华，郑东升，汪瑾．分析测试通报，1991；10 (6)：37
112 于鹏光，周定．分析化学，1992；20：1393
113 Kumar A，Christian G. Clin Chem，1975；21：325
114 Iannielo R M，Yacynych A. Anal Chim Acta，1981；131：123
115 Guilbault G G，Hrabankova E. Anal Chim Acta，1971；56：285
116 Guilbault G G，Hrabankova E. Anal Chem，1970；42：1779
117 Guilbault G G，Nagy G. Anal Lett 1973；6：301
118 Llenado R，Rechnitz G. Anal Chem 1974；46：1109
119 Korenbrot J I，Perry R，Copenhagen D R. Anal Biochem，1987；161：187
120 Schubert F，Kirstein D，Scheller F et al. Anal Lett，1986；19：1273
121 Huck H，Schelter-Graf A，Danzer J，et al. Analyst，1984；109：147
122 Guilbault G G，Villarta D，Cunningham. Talanta，Special issue (Nov. 1990)
123 Havas J，Guilbault G G. Anal Chem，1982；54：1991
124 White W C，Guilbault G G. Anal Chem，1978；50：1481
125 Macholan L. Collect. Czech. Chem Commun，1978；43：1811
126 Nikolelis D P，Hadjiioannou T P. Anal Chim Acta，1983；147：33
127 Pau C P，Rechnitz G A. Anal Chim Acta，1984；160：141
128 Nikolelis D P. Anal Chim Acta，1985；167：381
129 Kovach P M，Meyerhoff M E. Anal Chem，1982；54：271
130 Iida T，Machida S，Iijima N，Mitamura T. Anal Chem Symp Ser，1983；17：631
131 Toyota T，Kuan S S，Guilbault G G. Anal Chem，1985；57：1925
132 Mascini M，Giardini R. Anal Chim Acta，1980；114：329
133 Arnold M A，Rechnitz G A. Anal Chim Acta，1980；52：1170
134 Kuriyama S，Rechnitz G A. Anal Chim Acta，1981；131：91
135 Romette J L，Cooney C L. Anal Lett，1987；20：1069

136 Fatibello O, Suleiman A, Guilbault G G. Bioseneors, 1989; 4: 313

137 纪学锋，章咏华. 分析化学，1993；21：625

138 孔继烈，何红，邓家祺. 分析化学，1993；21：251

139 俞宝明，陈文飞，郭敏亮. 分析化学，1992；20：75

140 吕东津，周润琦，陈石根. 生物化学与生物物理进展，1989；16：42

141 方跃，蔡蓉辉，章咏华等. 分析化学，1991；19：891

142 狄平平，邓家祺. 分析化学，1992；20：663

143 孔继烈，何红，邓家祺. 分析化学，1992；20：1265

144 庄云龙，程佩珞，漆德瑶. 化学传感器，1992；12 (4)：33

145 沈国励，陈光，水冰，俞汝勤. 分析化学，1990；18：315

146 漆德瑶，应太林，胡盖保. 分析化学，1993；21：212

147 邓家祺，方跃，蔡蓉辉. 分析化学，1991；19：1064

148 宋又群，沈国励. 化学传感器，1992；12 (3)：41

149 林志红，乔文建，李义勇. 分析化学，1992；20：628

150 林志红，乔文建. 分析化学，1993；21：196

151 漆德瑶，庄云龙，池其金. 高等学校化学学报，1990；11：1349

152 庄云龙，漆德瑶. 分析化学，1993；21：157

153 杨庆玲，毕可万. 分析化学，1992；20：284

154 沈国励，李元芝，曾鸽鸣，俞汝勤等. 药学学报，1988；23：767

155 Loffler U, Wollenberger U, Scheller F, et al. Anal Chem, 1989; 335: 295

156 Marry J L, Sode K, Karube I. Anal Chim Acta, 1989; 228: 49

157 Campanella L, Tomassetti M, Sammartino M P. Analyst, 1988; 113: 77

158 Barretto F F, Slater F F. Anal Proc, 1989; 26: 64

159 Mascini M, Moscone D. Anal Chim Acta, 1986; 179: 439

160 卜海之. 化学传感器，1992；12 (2)：47

161 卜海之. 分析化学，1992；20：841

162 Aizawa M, Morioka R, Suzuki S. Anal Chim Acta, 1980; 115: 62

163 Mattiasson B, Nilsson H. FEBS Lett, 1977; 78: 251

164 Yamamoto N. Nagasawa Y, Shuto Y, et al. Clin Chem, 1980; 26: 1569

165 Mascini M, Zolesi F, Palleschi. Anal Lett, 1982; 15: 101

166 Robinson G A, Cole V M, Rattle S J, et al. Biosensors, 1986; 2: 45

167 Robinson G A, Cole V M, Forrest G C. Biosensor, 1987/88; 3: 147

168 Bioticux J L, Desmet G, Thomas D. Clin Chim Acta, 1978; 88: 329

169 Bioticux J L, Thomas D, Desmet G. Clin Chem 1979; 25: 318

170 Bioticux J L, Desmet G, Thomas D. Anal Chim Acta, 1984; 163: 309

171 Blake C, Gould J. Analyst, 1984; 109: 533

172 Meyerhoff M E, Rechnitz C A. Anal Biochem, 1979; 95: 483

173 Biotieux J L, Lemay C, Desmet G, et al. Ciln Chim Acta, 1981; 113: 175

174 Gebauer C, Rechnitz G A. Anal Lett, 1981; 14: 97

175 Allen H, Hill O. GBF Monograph Seres 10, Biosensors Inter Workshop, 1987; 33

176 Mitsumata T, Miyazaki K, Takeya M. Japanese Patents, 63139248 (11 June 1988) and 63215947 (8 Sep 1988); CA, 1988; 111 (19): 170279a and 111 (3): 20516m

177 Guilbault G G, Luong J. J Biotechnol, 1988; 9: 1

178 Aizawa M, Suzuki S, Nagamara Y, et al. Chem Lett, 1977; 779

179 Aizawa M, Kato S, Suzuki S. J Membr Sci, 1977; 2: 125

180 Suzuki S, Aizawa M, Nagamamura Y, et al. J Solid Phase Biochem, 1979; 4: 25

181 Wehmeyer K R, Halsall H B, Heineman W R, et al. Anal Chem, 1986; 58: 135

182 Keating M Y, Rechnitz G A. Anal Chem, 1984; 56: 801
183 Bush D L, Rechnitz G A. Anal Lett, 1987; 20: 178
184 Bush D L, Rechnitz G A. Anal Lett, 1988; 21: 1947

第十三章　在体和无损电化学分析

第一节　微型伏安电极在体分析

一、中枢神经系统活体分析

（一）测定原理

采用伏安法研究和测定动物脑内与神经传导有关的内源性物质起源于70年代初期。这种方法是在电极上施加一变化的电压，然后测量电极表面附近电活性物质氧化时所产生的电流。在动物脑内，人们感兴趣的大部分电活性物质都是可氧化的，但直接与神经传导系统有关的化合物是有限的。通常可检测的神经传导递质有多巴胺（DA）、去甲肾上腺素（NE）、5-羟色胺（5-HT）以及它们的代谢产物。因此微电极伏安法可以作为连续监测进入细胞间液中原生性神经递质的有用工具。

用于神经递质测定的电化学技术原理主要为伏安法，通常由伏安仪在检测电极上施加变化的电压（不高于1V），并与参比电极（一般采用镀有AgCl的银丝）和辅助电极（如铂丝、银丝、不锈钢丝等）组成三电极测量线路。当电极的尺寸（电极的有效面积）很小时，也可以采用由检测电极和参比电极组成的双电极测量线路。基本测定方式有两类：第一类为线性扫描伏安法；第二类为示差脉冲伏安法。在第一类方法中，通过仪器使检测电极的电位作线性变化，即线性电位扫描；同时记录电位-电流曲线（伏安图）。更为常用的是后者，其方法是在慢扫描电位上叠加精确控制的脉冲，由此产生了峰形伏安信号。当有两种或两种以上电活性物质同时存在时，采用示差脉冲伏安法可使各种物质的电流峰易于分离和测量，因此比线性扫描伏安法具有更好的分辨率。在实际测定中，各种被测化合物的氧化电位必须有足够的差别才能保证在伏安图上被分辨出。因此在活体动物脑组织分析中，大约（150～200）mV是两种物质可分辨的最小电位差值。值得注意的是，伏安图中的电流峰形状可能因为电极长期暴露在脑组织中而变形，这也会导致分辨性能下降。当采用示差脉冲伏安法时，由于扫描速度受到方法本身的限制，完成一次测定往往需要一至数分钟。

采用微电极的线性扫描循环伏安法可以使用很高的扫描速度。该方法是在检测电极上施加三角形电压波（电极电位由某一电位值扫描至较高的电位值后再回扫至起始电位值），从而获得化合物在电极表面氧化和再还原的信息。采用这种方法测定时，扫描速度可高达每秒数万伏，所以称为快速循环伏安法（FCV）。该方法对仪器有特殊要求，因为普通伏安仪的采样速度和记录速度都远远不能达到上述要求。Armstrong-James和Millar等在1981年将快速循环伏安法用于脑研究，并定量测定了脑内生物活性胺的含量[1,2]。该方法经Wightman等人的不断改进[3,4]，已经成为在体快速分析的有力工具。

在快速循环伏安法中，当扫描速度高达每秒数万伏时，因为电位-电流曲线严重变宽，失去通常的形状。这是由于在高速扫描时电极的电双层充电电流非常大，以致完全掩盖了电活性化合物氧化或还原产生的法拉第电流。如在活体动物实验中，多巴胺的氧化电流几乎完全被“掩蔽”在电双层充电电流之中而无法检测。如果在刺激动物大脑分泌出更多的多巴胺之

前预先作几次循环扫描，然后将刺激后所测得的循环伏安曲线扣除原先伏安曲线的平均“空白”值，就可以得到刺激之后动物脑内分泌物质的“漂亮的”循环伏安图。图中各物质的氧化电流的大小与浓度之间有一定的线性关系，从而可以根据标准曲线测定各种物质的含量。在快速循环伏安法中测定一组数据仅需（10～15）ms。

电分析测定中另一种经典方法也可用于快速活体分析。该方法是把检测电极的电位阶跃至一预先选择的电位。在这个电位下电活性物质发生氧化，并在此电位保持一定时间。如果测量这段时间内产生的电流，则称之为计时电流法或计时安培法；如果测量这段时间的电量（电流对这段时间积分），则称之为计时库仑法或计时电量法。目前后者更为常用。这两种方法在本质上是同一类方法。由于仪器原因，早期的计时安培法，脉冲时间长达 1s。现在采用的典型脉冲时间为（20～100）ms，脉冲间隔为（50～100）ms，这种快速计时安培法测定数据的时间比快速循环伏安法略慢一点，但这两种方法都可以测定细胞间液中瞬间的浓度变化。

上述各种伏安法都有各自的特点和应用范围。但是如果要测定瞬间信号，只有快速循环伏安法和计时安培法是可用的。如果测量由行为引起的缓慢变化，则采用任何方法都可以获得满意的结果。但从电化学的角度来说，采用所谓“慢”方法进行活体分析存在一些缺点，因为在较长的电解时间中将会消耗较多的电活性物质，甚至有可能把低浓度的扩散层延伸到脑组织内部。有关的电化学技术和原理已在一些综述和专著中有详细说明[5～11,97～102]。

（二）电极和仪器

神经体系在体测定中所用的工作电极必须尽可能小，同时电极本身也必须具有一定的强度，以避免在插入过程中发生断裂和损坏。活体伏安分析中最常用的电极有碳糊微电极和碳纤维微电极。近年来商业碳纤维产品不断涌现，新型碳纤维不仅非常细，其直径仅为数微米至数十微米，而且具有很高的韧性和抗折性。目前，碳纤维已成为制作活体分析用微型伏安电极的主要材料。

微电极的制作过程比较复杂，对材料和制作方式都有一定的要求。由于制作方式直接影响电极的性能和测定结果，各研究者都对电极的制作十分重视。Gonon 等提出了碳粉环氧树脂挤压填充法制作碳纤维电极，并用于活体分析，取得了很好的结果[5]。具体的制作方法：是将碳粉与环氧树脂调成糊状，置于平板上，将预先已穿入碳纤维的玻璃毛细管尖端朝上，反复挤压，直至碳糊填满毛细管内部。当碳糊填充至毛细管尖端时，由于碳粉颗粒受阻，环氧树脂从尖端流出，从而封闭了电极的毛细管顶部。毛细管尖端伸出的碳纤维为电极的工作部分，可根据实验需要截留一定长度，一般为（0.5～1.0）mm。为了防止碳纤维被碳糊挤出，在毛细管内部同时填有数根碳纤维，借以阻塞毛细管尖端的内部，防止作为工作电极的碳纤维滑出。

为了简化碳纤维电极的制作过程，提高成功率，彭图治等提出了一种简便、有效的方法[111,113]。其方法如下：在直径约为 0.5mm 的铜导线顶端涂上少许碳粉导电胶（3 份碳粉和 1 份 2-氰基丙烯酸乙酯调配成糊状，现配现用），并粘接一根碳纤维，在红外灯下烘干约 10min。待导电胶硬化后，将粘有碳纤维的导线穿入玻璃毛细管中，待碳纤维伸出足够长度后，在玻管后端用环氧树脂将导线与玻管固定，在室温下放置 2h 左右，使环氧树脂固化。将沾有 2-氰基丙烯酸乙酯胶水的细棒尖端小心接触毛细管顶部，在显微镜下可见胶水因毛细管现象自动上升并封闭碳纤维和玻管内壁。待胶水干燥后，将碳纤维切至所需的长度。采用类似的方法可以快速的制备一种塑管碳纤维电极。由于采用塑管作为碳纤维的支持体，该电极不能直接

插入动物体内进行活体分析。

在活体测定中，无论是采用线性扫描伏安法还是示差脉冲伏安法，都可以采用常规的伏安仪和X-Y记录仪进行。从原理上讲，用于活体分析的伏安仪与用于日常分析的伏安仪没有本质的区别。但是，由于活体测定中使用的微电极有效面积极小，电极在使用过程中产生的电流仅有数纳安（10^{-9}A）。因此，最好采用带有微电流放大器的专用微电极伏安仪。常规伏安仪虽然可以测量纳安级电流，但是往往噪音较大，影响测定结果。此外，由于测量电流极小，对电极进行适当的屏敝以及保持仪器具有良好的接地将有助于获得平稳的伏安曲线。

当采用快速循环伏安法时，常规的伏安仪和记录仪都不能使用。因为这类方法的扫描速度极高，高达每秒数百伏，甚至上万伏，目前商品化的伏安仪还不能达到这样高的速度。因此，必须根据实验需要自行组装仪器。Wightman等报道了他们在进行快速循环伏安法实验时所使用的恒电位仪线路图，并设计了专用的电阻和电容组合部件，以消除电双层充电电流的影响[3,4]。由于扫描速度极高，笔录式X-Y记录仪无法记录所获得的循环伏安图，必须使用示波器进行观察。把上述仪器与计算机联接会使测定工作十分方便，一方面计算机可以把示波器观察到的伏安图储存和作图；另一方面还可以把所得的伏安图与“空白”伏安图进行差减，直接显示扣除空白值后的伏安曲线。

（三）细胞间液电活性物质测定

1. 脑细胞-细胞间液微环境

当电极插入大脑时，或多或少会产生一些损伤，在电极和细胞间液之间形成一微小的液体薄层（微池）。所有的伏安检测器以及大部分离子选择性微电极和电生理电极都是从这种微池中获得测量信息。如果非常仔细插入电极，并将这个过程控制得十分缓慢［在（10～15）min内完成］，此时产生的微池是很小的。在电生理电极测定中记录峰的大小取决于产生电位神经的大小和与电极的接近程度。电信号传递时间就是该信号在导电介质中传播的时间。在伏安电极和离子选择性微电极测定中，由于电活性物质和离子浓度的变化必须到达电极表面才能产生响应，因此信号的出现取决于被测物从细胞间液经过微池扩散到电极表面的速度。这种扩散过程与水溶液中的扩散十分相似，但是由于介质组成十分复杂，多少会降低一些扩散速度，在真实的细胞间液中小分子的扩散过程仍然遵从普通的扩散定律，只是需要作一些特殊的校正。表观浓度由体积分数进行校正，经过仔细计算后的体积分数为总体积的20%左右。进一步考虑扩散路径时会发现，在细胞间液中，从一处扩散到另一处是狭窄和曲折的途径，因此细胞间液中的扩散要由体积分数（α）和路径曲折因子（λ）进行校正。微池中的表观扩散系数比均相水溶液的数值要低约1/3。Nicholson及其同事已经对这个过程作了详细的研究[12～14]。

20多年前，Schmitt和Samson首先提出了把细胞间液作为脑细胞微环境的一部分——围绕着神经的动态物理和化学内环境。此后，Nicholson等发展了这个概念，并认为在微环境下细胞间液是神经中枢系统传递信息的另一种途径[15,16]。在细胞间液中包含了所有与脑组织新陈代谢和神经功能有关的可溶性化学物质，并且这些物质具有一定浓度。在体伏安法的任务是测定这类物质，特别是监测所谓“信息物质”的变化。离子选择性微电极有时也用来研究这类物质。仔细研究同时获得的电生理和电化学信号可以提供生物活性胺及其代谢产物与神经活动之间关系的重要信息。

2. 细胞间液中电活性化合物的含量

在细胞间液中大约有数百种有机化合物能够在电极上产生电化学信息，但是真正能在电极上反应的化合物却很少。在适当电位下能够被电极氧化的物质有相当一部分可以在基线上显示电化学信号；另一部分则因为信号过于微弱而不能检出。这里所说的基线是指在没有作刺激的麻醉或自由活动动物身上所测得的电化学信号基线。

人们已经对一些电活性物质进行了电化学鉴别和测定。抗坏血酸盐在脑细胞间液中有很高的浓度，也是最早采用伏安法检测出的电活性物质[17]。目前各个不同实验室报道的抗坏血酸盐在大鼠纹状体中的浓度在（2～3）$\times10^{-4}$mol・L^{-1}之间。较早的研究工作估计 3，4-二羟基苯乙酸（DOPAC）浓度大约为 2×10^{-5}mol・L^{-1}当采用伏安法测定原生性神经递质时，发现其浓度还要低得多。Gonon 及其同事采用药物优降灵（pargyline）抑制 DOPAC，测出大鼠纹状体中多巴胺浓度最大值为 5×10^{-8}mol・L^{-1}[18]。Crespi 等测定了鼠脑前皮质 5-羟色胺浓度为 5×10^{-9}mol・L^{-1}，脑后部为 1×10^{-8}mol・L^{-1}[19]。

Ungerstedt 及其同事首先采用脑微区透析取样技术，并获得了很多与细胞间液有关的新信息。Zetterstrom[20]，Jchnson 和 Justice[21]以及 Benveniste[22]在发表的综述中作了详细的介绍。

关于多巴胺和 DOPAC 在纹状体中的浓度，伏安法测定的结果与微区透析灌流法测定的结果非常接近[23～25]，在尾核中，多巴胺为 2×10^{-8}mol・L^{-1}左右，DOPAC 为（4～5）$\times10^{-6}$ mol・L^{-1}左右。但用这两种方法测定抗坏血酸时，测定结果发生了较大的差别，许多伏安法测定结果为（2～3）$\times10^{-4}$mol・L^{-1}，而透析法报道的结果要低得多。由于透析法报道的测定次数有限，所以还需要更多的测试进行验证。这两种方法都存在着体内测定而采用体外标准曲线的问题[26]，而且两种方法测定的都是细胞间液表观浓度。可以肯定在细胞间液中几乎没有任何其他化合物的浓度达到 10^{-3}mol・L^{-1}数量级。

在伏安法测定中若要研究细胞间液中活性物质在外部刺激下产生的浓度变化，首先必须得到稳定的基线。不同脑区的基线是不同的，例如在大鼠丘脑中的电化学信号基线仅仅是在纹状体中的 25％左右。基线也随着麻醉状态而有很大区别，一般来说，随着麻醉程度减轻，基线升高。对于一些要求严格的研究项目，要尽可能保持麻醉程度一致。在采用水合氯醛进行麻醉时，定时连续进行小剂量注射可以在测定过程中保持稳定的基线。当然在很多情况下基线的波动是由抗坏血酸和尿酸的变化引起的。例如，O'Neill 报道了大鼠纹状体中抗坏血酸浓度 24h 的变化情况[27]。

3. 细胞间液中化合物的选择性测定

（1）选用不同的测定技术获得选择性　多巴胺、去甲肾上腺素、5-羟色胺以及它们大部分代谢产物和抗坏血酸是最重要的化合物，根据实验的不同要求有时只需要测定其中的一种，有时需要同时监测几种物质浓度变化的情况。在中枢神经系统中处处都存在着很高浓度的抗坏血酸和尿酸，要在实验中分辨各个化合物，采用快速循环伏安法是一种途径。该方法可以显示各种化合物在电化学氧化速率上的差别，从而获得一些十分有用的信息。测量的电流与电化学反应速率成正比，而电化学反应速率受两个过程所控制，其一为传质过程，即反应物从溶液本体向电极表面扩散的过程；其二是电子在电极表面的实际转移速率。如果在这两个过程之中传质速度较慢，则电流大小由扩散过程所决定，即该电化学反应是受扩散控制的，是可逆的，或称之为能斯特型反应。另一方面，对于某一具体的电化学反应，电子转移速度很可能低于扩散速度，这类过程被称为受电子转移（电荷转移）控制的，是不可逆的，或非能斯特型反应。大部分有机氧化还原反应是界于两者之间的准可逆过程，它们

的电流-电位曲线同时受扩散速率和电子转移速率的控制，对于不同的反应，两者的比例是不同的。

对于某一化合物，电子转移速率是一定的，扩散速率却随着电位扫描速度增加而显著增大，因此对常规扫描速度表现为准可逆的某一电化学反应，在很高的扫描速度下却会变成完全不可逆过程[28,29]。

在大鼠纹状体中多巴胺、DOPAC和抗坏血酸的含量是较低的，并且同时存在，在常规电位扫描速度下（$100mV\cdot s^{-1}$），这三种化合物都表现为准可逆氧化过程，但是多巴胺的可逆性明显地比其他两者好。在高速［（200～300）$V\cdot s^{-1}$］循环伏安图中，DOPAC和抗坏血酸的氧化峰移向更正的电位，也就是说变得更加不可逆。事实上，在如此高的扫描速度下，DOPAC和抗坏血酸的氧化电流变得非常小，而多巴胺的电流仍然可以观察到。对于后者的氧化还原体系，虽然氧化峰电位被迫向正方向偏移，但仍然保持原来的伏安曲线形状。在这个例子中，采用快速循环伏安法可以明显改变选择性。如果两种物质的电子转移速率都具有相同的数量级，快速循环伏安法对它们的影响也是相似的，这时两者的差别也就显示不出来了。

在采用超短时间测定的计时安培法中，上述两种速率之间也存在着同样的关系。计时安培法是一种用来评估单一氧化-还原体系电子转移速率的经典方法。然而在含有两个或两个以上组分的体系中却不能将它们区分开来，因此在实际工作中并没有实用价值。慢扫描示差脉冲伏安技术，仅从方法本身考虑也不能对多组分进行有效的区分。该方法仅能测定氧化电位有明显差别的多组分样品。然而由于慢扫描示差脉冲伏安法能够有效地减少充电电流，因而可以明显改善测定结果。

（2）对电极进行电化学预处理改进选择性　Gonon等首先在脑电化学领域中使用了选择性碳纤维电极[10,11,30]，他们在磷酸盐缓冲溶液（PBS）中采用70Hz三角波电位扫描（0.0～+3.0V）处理碳纤维电极，以对电极进行表面修饰。在示差脉冲伏安测定下，修饰后的电极显示了3个氧化峰：抗坏血酸大约在0.0V；多巴胺和DOPAC在+0.15V，5-羟色胺和5-HIAA在+0.30V，所有的测定都是以Ag/AgCl作为参比电极。此后的一系列实验中，氧化电位都在上述范围附近。（电位数值是近似值，一般大约有±10mV误差）。引入电化学处理方法来修饰电极，会使之获得很好的选择性。类似的处理方法，如采用不同的频率和电位范围，也获得了很好的效果[31]。人们可以设计不同的修饰方案使电极获得预期的特性。例如，使电极更适合5-羟色胺和5-HIAA，而对多巴胺和DOPAC的响应却不敏感[19]。有一种采用计算机控制的新的阳极处理方法[32]。我国学者金国章等测定了不同药物，如四氢巴马定等对神经系统中多巴胺的释放和DOPAC浓度的影响及其药理作用[104,105]；刘国卿、曹于平等使用电化学方法活化碳纤维电极，采用半微分伏安法研究了药物对单胺代谢物的影响[106,107]；邓家祺等测定了针麻动物体内多巴胺等生物活性物质的变化情况[108]；彭图治等提出了采用恒电位和恒电流等简单的电化学方法处理碳纤维电极，使电极获得了很高的灵敏度和分辨率，测定多巴胺的检测下限达$5\times10^{-8}mol\cdot L^{-1}$，多巴胺和抗坏血酸的峰电位分离达170mV，并测定了大鼠纹状体内DOPAC、5-HIAA、高香草酸（HVA）、抗坏血酸和尿酸的含量[109～113]。

关于电极的电化学预处理，最重要的是了解电极表面究竟发生了什么变化，这些变化对电极特性有什么影响，根据不同需要进行不同的处理，获得具有特殊功能的电极。将电极置于溶液中，在某一正、负电位之间进行循环扫描处理是一种“清洗和活化”固体电极的常用方法。这类处理方法对金属电极（如铂、金电极）的影响已有较多的研究。在电极表面往往

形成了特征水合氧化物膜，膜的厚度与组成取决于溶液 pH、电位范围、电流密度及循环时间等。

人们对于碳表面，特别是碳纤维表面的状况还不十分清楚，这有几方面的原因。首先碳纤维是由不同的原材料和不同的工艺过程生产的，因此很难通过标准样品对其表面特征进行研究。此外，处理产生的效果也不仅仅是生成氧化物，最新的一些研究结果已经开始接触到碳活化的本质。包括碳纤维在内的许多碳电极表面主要是由平面结构的碳原子组成的，而在这种平面结构的碳表面上，电化学反应中电子的转移是十分迟钝的，这也是为什么采用未经过处理的碳电极灵敏度普遍不高的原因之一。当采用高电位对电极表面进行预处理后，表面平面结构被破坏，产生了很多孔洞和缺陷，而在这些孔洞中平面的边缘部分占主导地位。电子在平面边缘上的转移是迅速和可逆的，因此与未处理的碳纤维电极相比，儿茶酚胺类化合物和抗坏血酸等物质的氧化电位产生了负移，也就是说反应变得更加可逆了。采用其他电极处理技术也能使碳表面上边缘部分增加。在没有进行表面氧化的情况下，使用聚焦激光活化碳电极，也发现使儿茶酚胺和抗坏血酸等化合物的可逆性增加[33]。采用热处理和其他程序也可以明显地增加碳纤维表面边缘碳的密度。

采用高电位电化学处理不仅产生了边缘碳，而且在碳的表面产生了明显的表面含氧化合物。虽然采用类似的处理方法在常规玻碳电极表面产生了氧化石墨层[34]，但是碳纤维电极上出现的氧化物之精确化学结构尚不清楚。这些表面氧化物的数量与结构在很大程度上取决于预处理时所用的电位范围和电流密度。碳纤维本身的成分和工业生产时所用的涂料（成品碳纤维在出厂时已涂上一层薄薄的涂料）也对表面氧化物产生影响。如果精确控制处理条件，如把电位范围固定在(0.0～－0.1)V，或把电极在碱液中浸泡，可以把表面氧化物部分除去[35]。采用恒电流处理碳纤维电极时发现，正电位氧化使电极灵敏度提高，负电位还原则改善电极分辨率。控制适当的氧化还原程度，可使电极既保持高度灵敏，又具有良好的分辨能力。一支处理好的电极若再次氧化，分辨率消失；若再次还原，分辨率又得以恢复，上述现象可以多次重复出现。因此可认为是还原态的类醌含氧基团催化了抗坏血酸的氧化，促成了该峰电位产生负向偏移[110]。

由电化学处理产生的表面含氧化合物对实际在体分析既有有利的一面，也有不利的一面。含氧化合物对儿茶酚胺类（可能还对吲哚胺类）化合物的吸附有响应，这对提高这些化合物的测定灵敏度是有利的。同时还应考虑到吸附过程是缓慢的，这将会影响电极对细胞间液中浓度变化的响应速度。碳纤维电极的表观时间常数从数秒到数分不等，主要取决于电极处理过程[31,36]。总之，经过电化学预处理的碳纤维电极，最适合用于慢速扫描的示差脉冲测定技术。

(3) 采用化学修饰法来改善选择性　另一类提高选择性的方法是给电极涂上一层特殊的功能膜，由于该膜层能够阻止某些化合物接近电极表面，从而达到选择性测定的目的。这实际上是一类具有选择性功能的化学修饰电极。目前用于神经物质在体测定的主要为离子交换膜，该膜能够交换阳离子，排斥阴离子，其中最成功的是全氟离子交换剂 Nafion（一种溶解在醇类中的阳离子交换材料），它可以方便地涂在各种电极的表面[37,38]。涂有 Nafion 膜的电极能够富集质子化的多巴胺、去甲肾上腺素和 5-羟色胺，使这些物质的测定灵敏度有一定提高；同时又强烈地排斥阴离子基团，特别是抗坏血酸和 DOPAC。然而使用 Nafion 膜在测定中总有一些抗坏血酸透过膜层进入电极反应。此外，样品中的疏水性基团也能影响其对阴离子的排斥能力。Nafion 膜似乎不能有效地阻止 5-HIAA，虽然该物质在溶液中离解为阴离子，但它的

疏水特性使它可以部分穿过膜层进入电极。尽管有一些不足之处，但 Nafion 作为阴离子排斥剂仍然是令人满意的，而且它还可以用作保护膜涂在经过电化学处理或未经处理的碳纤维电极表面。

将硬脂酸混合在碳糊中制成的电极是另一类较早使用的阴离子排斥体系[39]。在生理 pH 条件下电极表面的硬脂酸阴离子亲合阳离子而排斥阴离子，这类电极已经用于许多行为和药理研究[40~43]。然而硬脂酸碳糊电极所测定的多巴胺含量比碳纤维电极和透析灌流的结果高出数十倍，后者公认的测定结果为 2×10^{-8}mol・L^{-1}左右[7]。最近的研究认为，这种碳糊电极在插入动物体内后，在亲脂性环境中溶失了部分成糊液体（医用石蜡油、硅油、也许还有硬脂酸），变成了类似碳粉的“干”电极[44]。有关这类电极在活体实验中的行为还有待于进一步研究和探讨[33]。

另一类碳糊电极是将酶与碳糊混合在一起，利用酶的特效反应提高电极的选择性。林志红、乔文建等报道了采用植物提取液制成的微型碳糊酶电极，该电极能够选择性测定动物脑内的多巴胺等神经递质[114,115]。由于所用酶品种的限制以及酶反应时间比较长，该类电极的选择性和电极响应时间尚待进一步改进。

碳纤维电极是当前活体分析中最常用的电极。碳糊电极、石墨环氧电极（将石墨粉与环氧树脂混合后填充在毛细管内，硬化后制成的电极）仍然在使用。Gerhardt 及其同事已采用 Nafion 涂层电极对组织移植过程中儿茶酚胺化合物的分布进行了重要的研究[45]。

（4）电极的标准曲线和稳定性　至今为止还没有一个令人满意的在体标准曲线制作方法。通常以含有 2×10^{-4}mol・L^{-1}抗坏血酸、1×10^{-5}mol・L^{-1}DOPAC 以及一些其他基体组分的 pH7.4PBS 缓冲溶液作为底液，连续加入一定浓度的被测组分，根据信号的变化制作标准曲线。在进行活体分析之前预先制作粗略的标准曲线以保证所用电极具有足够的线性范围和灵敏度。正式测定时必须使用插入动物体后的电极制作标准曲线，因为电极暴露在脑组织中灵敏度将会降低[110]。彭图治等认为，当两种物质在同一电位出现伏安峰时，它们的灵敏度也会明显下降。例如尿酸与 5-HIAA 在同一电位氧化，必须使用含有一定比例两种物质的溶液制作标准曲线，才能获得正确的测定结果[103]。

碳纤维电极（无论电化学预处理与否）在活体分析中都会出现灵敏度下降的现象。一般认为，当电极插入动物体内的最初（2～3）h 内灵敏度降低十分明显[18,46~48]，然后电极保持稳定约（6～10）h，其灵敏度为插入前所作标准曲线的（30～50）%，因此为了获得准确的测定数据，在电极插入 2.5h 后应制作新的标准曲线[36]。根据目前的报道，采用在体伏安技术所得结果的相对偏差为（20～40）%，这看起来似乎有点偏大，但是如果考虑到是测定 10^{-9}mol・L^{-1}这样低的浓度，还是可以接受的。

预处理后碳纤维电极对被测组分的响应时间也随着电极插入脑内的时间而增长。如果电极是采用电化学方法处理，时间常数（测定过程中，当浓度变化时电极响应达到最大信号 90% 所需要的时间）大约为（3～4）s。但是电极插入脑内几小时后，时间常数增加 3 倍左右，响应时间增长将会影响电极对监测脑内物质浓度快速变化的能力，但在采用慢速示差脉冲伏安法时是没有什么影响的[36]。进一步改善碳纤维电极的性能是必要的，特别是缩短响应时间以对脑内物质变化作出快速响应和进一步提高灵敏度以检测更低含量的化合物。最近已有报道，在快速循环伏安法中采用新切割未作处理的碳纤维电极可以在体外测定中达到 10^{-9}mol・L^{-1}的浓度。

（四）神经活性物质的浓度变化及测定方法

在体分析所用的方法可分为两大类：即慢速测定和快速测定。前者是指常规线性扫描伏安法和有关示差脉冲伏安方法，这类方法的扫描时间从数秒至数分钟，重复测定的间隔一般为 2min 以上。后者是指快速循环伏安法和计时安培法，其扫描或脉冲时间为（10～100）ms，相应的重复测定间隔为（50～100）ms。

在活体伏安法中，细胞间液内被测组分浓度发生变化的时间往往能够提供有用的信息。在目前实验中所观察到的物质及它们出现时间的长短，主要取决于对动物所采用的刺激。大部分刺激都是在实验中人为施加给动物的，但也有一些刺激是来自动物本身的，如睡-醒循环周期等。实际上动物受到刺激后，神经与周围微环境的作用导致了某些物质慢速和快速浓度变化。一般认为快速变化是指动物受到刺激后数 ms 到（1～2）s 内出现的变化，并在（30～60）s 内恢复到原来的水平。

1．慢速浓度变化

慢速浓度变化主要由药物和行为刺激产生的。这里所指的药物是抗精神病药、抗焦虑药及安非他明等化合物，而不是指像 α-甲基-p-酪氨酸和优降宁等药物。后一类药物的药理作用已经明确，主要是用于鉴别电化学信号。药物通常采用腹腔和静脉注射给药。电化学监测腹腔注射一般都是慢速过程，往往在注射（20～40）min 后才出现响应。采用静脉注射可以快速传递药物到中枢神经系统，但是通常也仅能导致慢速电化学响应。

在早期的实验中，人们对安非他明的药理作用进行了研究，至今对这个体系的兴趣仍然不减[49～51]。此后对抗精神病药物、抗焦虑药以及一些其他的药物进行了研究，特别是它们对不同脑区的作用[52～55]。由于麻醉剂具有刺激作用，已经受到人们的注意[56～58]。

所谓行为影响是导致脑细胞间液里其他慢速浓度变化的主要原因。广义的“内部”和实验刺激是指 24h 清醒状态和运动状态的节奏变化[59,60]。采用伏安法已经显示患有糖尿病老鼠的5-羟色胺分泌能力比健康老鼠明显降低[61]，进食和饮水行为也会导致测量信号缓缓变化[62,63]。许多种类的精神压力都会延缓伏安响应[64～67]。给猫增加食物可能会导致多巴胺代谢产物增加[68]。Joseph 和 Justice 采用各种伏安法测定了行为过程中神经传导递质的释放情况[6,69]。

在上面的实验中把所有的伏安响应都认为是慢速的，但有不妥之处。虽然通过腹腔注射，甚至通过静脉注射给药的响应都属于慢速，但有些行为响应（例如食物刺激）很可能是快速的。然而前面所提到的例子都是采用低速记录技术，即使出现快速信号，也不可能被记录下来，仅在早期的一些研究中计时安培法显示了某些快速信号[70]。一般来讲，药物和行为刺激是慢速的，人们在实际工作中仅仅测定了神经递质的主要代谢产物 DOPAC 和 5-HIAA 的浓度变化，并非神经传导递质本身。

在药物和行为刺激中采用低速记录技术仅有几例明确地报道了神经递质本身的释放，第一例是 Gonon 及其同事采用单胺氧化酶抑制剂优降宁限制了 DOPAC 的形成[18,71]，第二例是在 Marsden 的实验室里采用涂有 Nafion 的碳纤维电极进行的，由于 Nafion 限制了 DOPAC 和 5-HIAA 的响应，从而获得了 5-HT 的原始浓度信号[19]。其他关于测定神经递质本体的研究中也有将碳糊、修饰碳糊电极和低速记录技术结合使用的报道。但是在这方面的研究中，仍存在着如前所述的可靠性问题，即所测得的物质是否是由神经系统释放出的真正生物胺。

总之，活体伏安测定记录了由药物和行为刺激引起的神经物质浓度的缓慢变化过程，但是目前主要测定的是神经递质代谢产物以及抗坏血酸和尿酸等有关物质的浓度变化。如果人

们能够可靠测定的物质仅仅限于代谢产物，这是远远不够的，还有很多问题有待解决[72]。

一些研究者在监测药物和行为刺激引起的慢速浓度变化时采用了脑微区透析技术。这种技术不仅可以测定代谢产物，而且可以同时测定神经递质的原始浓度和受刺激后的浓度，但是，透析测定需要一定时间，通常要有（2～3）min 样品校正间隔。伏安法一般仅能同时测定（2～3）个组分，而与液相色谱联用的微透析技术可以同时测定所有的组分[73,74]。

透析技术也还有问题和限制，首先，目前使用的透析管比碳纤维微电极大得多，在实验过程中很容易损伤脑组织。此外，伏安测定可以精确地在某一微区进行，而透析区域则要大得多[75]。在长时间的实验中保持透析管的完好和灵敏也还存在问题[22]，人们在实验中发现，采用透析方法测定一些生物胺和抗坏血酸的结果比伏安法要低得多，这很可能是在透析过程中除去了儿茶酚胺和抗坏血酸的原生性保护物质。这类不能透析的蛋白质辅助因子保护了抗坏血酸和儿茶酚胺类化合物免受空气氧化[76～78]，因此“干净”的透析液很容易被空气氧化。如果氧从色谱系统管道中渗入，就可能氧化这些化合物而导致测定结果偏低。除了儿茶酚胺和抗坏血酸外，还有一些物质，如 DOPAC 和 5-HIAA 也很容易被空气氧化，这也许就是这类物质测定数据比伏安法偏低的原因，通过改进操作过程是可以消除这个问题的。

2．快速浓度变化

快速响应可以采用循环伏安法和毫秒范围的计时安培法测定。实际上，上述方法可以检测在刺激后 1s 内出现，并在 60s 内消失的细胞间液浓度变化。这种被人们忽视的快速变化往往是靠近生理刺激部分所产生的，但是目前伏安法的灵敏度不够高，还不能有效地检测它们。近来已经明确有两种方法产生这种快速响应：直接在脑区注射释放生物胺的药物，或用电刺激方法。第三种可能产生快速响应的途径是外部精神压力和感官刺激[67,70]，在这些情况下产生浓度变化的物质主要是抗坏血酸和生物胺。

（1）脑内注射　研究最为广泛的是以 KCl 作为去极化剂的脑内注射，其他促进释放的药物可以采用离子电渗法或微量注射器注入法。与电刺激相比，这类方法导致浓度变化的开始时间略慢一些，并且每次不相同，因此要了解脑内注射后药物开始作用的真实时间是困难的。微量注射 0.1mol·L^{-1}KCl 产生的信号基本上符合快速响应的标准，信号延续时间一般为（30～60）s 或略长一点，在纹状体中的响应主要是由于多巴胺的释放[79]，而在小脑中则是原有的去甲肾上腺素[80]。不同的脑区对 KCl 都有类似的响应，而且儿茶酚胺的浓度变化可以被测出。Gerhardt 及其同事采用高速计时安培法研究了大鼠脑内由 KCl 引起的释放过程及快速信号[81,82]。目前定量评估 KCl 产生的信号尚有一定困难，因为 KCl 使其附近的所有神经物质去极化，不论是儿茶酚胺还是别的物质，对于其他释放药物在细胞间液中产生的快速浓度变化还没有完善的定量方法。

（2）电刺激　人们仔细研究过的快速响应绝大部分都是由电刺激产生的。一般采用双极化电极产生刺激，把伏安检测电极放在感兴趣部位的末梢区域。刺激的方式主要有：

① 在细胞内部进行活化（如黑质、缝核等）；

② 从脑干核沿着上行通道刺激；

③ 在末梢区进行定位刺激；

④ 激活那些能与生物胺终端反应的非电活性神经递质通道（如谷氨酸，GABA，ACh 等）；

⑤ 电刺激那些能够迅速反应释放生物胺的外部感官系统。

大部分研究者采用了第②种途径——刺激上行通道。采用第④、⑤种途径报道的数据甚

少，或者说还没有检测到快速响应。采用末梢区刺激的工作已有一些报道，但是大部分是在脑切片中进行的。

仔细并有规律地刺激生物胺通道是获取关于释放数量、时间和空间特征等定量信息的捷径。人们已经实验了在大鼠纹状体中采用碳纤维电极对内侧前脑束（MFB）的刺激，从所获得的大量信息可以表明，在体伏安法已经成为并将继续是脑功能研究的重要工具。

目前快速在体电化学方法已经在某些神经研究方面提供了令人感兴趣的信息。一些实验室建立了在生理刺激下快速释放到细胞间液中多巴胺的瞬间监测方法。人们在实验中发现多巴胺浓度的快速增加（至少在纹状体内）并不是通常所认为的扩散速度所能达到的，其神经作用机制也决非目前理论所能解释的。如果多巴胺的这种空间效应存在，那么一定存在着一种特殊的浓度微扰，因为多巴胺的正常浓度只有（2～3）$\times 10^{-8}$mol·L^{-1}左右，不可能产生如此快的扩散响应。大鼠丘脑中释放的去甲肾上腺素，也出现类似的现象[97]。

（五）其他有关研究方法

低速测定技术取得了很多成就，但也存在一些限制，在实际研究中这种方法往往与微区透析灌流方法互为补充。高速测定技术能够对神经递质的释放提供几乎实时的评估，并且也可以监测浓度的时程变化。

1. 伏安法与电生理技术结合

同时进行伏安和电生理测定[2,83]一直没有得到广泛的应用。Rebec 及其同事与 Wightman 的实验室合作，研究了安非他明和抗坏血酸盐对神经纹活性的作用[84,85]。目前大部分研究都涉及到多巴胺单体，并且发现，多巴胺释放到纹状体内时，它们被内侧前脑束活化。这项研究给神经生理学中输入和输出关系增加了新的内容[86]。

目前已经开始用离子选择性微电极[16]，该技术与伏安法结合起来也是一项新方法。早期的计时安培法曾采用这种组合技术。虽然高阻抗离子选择性电极引起的电位脉冲不会产生干扰，但是最好在计时安培脉冲末期取样测定。实际上这是一个很有研究价值的领域[87~89]。Rice 和 Nicholson 发现，因刺激引起的细胞间液体积的改变会导致浓度变化[8]，神经递质、代谢物及有关离子浓度变化之间的时程关系具有重要意义。为了及时反映它们的变化，所用电极的响应应尽可能迅速。目前大部分离子选择性微电极的时间常数大约为 1s 左右，采用伏安-离子选择性电极结合技术可以加快电极的响应。在采用上述技术的实际研究中，操作必须十分谨慎，因为有很多原因都会导致细胞间液离子浓度的改变，这并不单纯是由电化学原因导致生物胺在神经体系中的流向而引起的。

2. 脑切片研究

脑切片已经广泛用于神经生理和神经化学的研究。采用伏安技术研究脑切片的表面已取得了很好的结果[90]。Kelly 和 Wightman 将碳纤维电极插入脑切片中获得了与高速循环伏安法活体测定相同的结果[91]。在测定时，给药或进行电刺激的同时用微量移液管从切片表面移取备份样品是十分有用的。Adams 认为脑切片易于进行药理处理，因此十分适合于高速循环伏安测定[97]。

3. 细胞内液和单细胞伏安法

目前真正的微电极已经小到足以插入细胞之内，例如在蜗牛的神经元之中[92,93]。Meulemans 等在神经节的胆碱功能神经元中发现抗坏血酸的原始浓度为 1×10^{-4}mol·L^{-1}，并且不含有儿茶酚胺，并同时观察了药物进入这些细胞后神经元中 5-羟色胺浓度的变化[94]。

在 Ewing 的实验室里，发现池溏蜗牛神经元细胞内液中多巴胺几乎完全是被束缚

的。游离多巴胺（细胞质内）浓度低于伏安法检测下限，但是一旦细胞暴露在外源性多巴胺环境中，即可被检测出来。细胞间液中的利血平不能释放被束缚的物质，但是乙醇可以迅速导致细胞质中出现可供检测的多巴胺信号[95,96]。这些从细胞内液中所获得的研究成果开辟了使人振奋的在体伏安研究新领域，在不久的将来肯定会出现更多的细胞内液测定结果。

伏安法在分离的神经元和各种培养物系统中的应用前景也是十分诱人的。将来电极会越做越小，测定速度会越来越快，人们可以期待同时进行细胞内液和细胞间液的伏安测定，研究与中枢神经功能有关的化学动力学，彻底揭示大脑神经活动的奥秘。

二、葡萄糖和氧的活体分析

连续监测病人血液中葡萄糖的含量，对糖尿病治疗具有重要意义。人们最终希望能够建立体内自动释放胰岛素系统，彻底控制糖尿病。在这个自动反馈体系中，最重要、也是最困难的部件就是高度稳定和可靠的体内葡萄糖传感器。

根据酶促反应或电催化反应原理设计的微型葡萄糖传感器已有研制和应用。在酶促反应传感器中，葡萄糖氧化酶催化葡萄糖的氧化，生成葡萄糖酸和过氧化氢。采用电化学检测器既可以检测氧的消耗，也可以检测过氧化氢的生成，从而测定葡萄糖的含量。这种设计的优点是采用了酶反应，使传感器具有高度特效性，不易受到体内其他组分的干扰。但其主要缺点为长时间在体内测定中，氧浓度不能保持恒定，影响了测定结果的准确度。此外，酶活性在体温下难以保持，并且一些其他电活性物质也会产生干扰。

酶促反应型在体葡萄糖传感器已经在各种场合进行连续葡萄糖监测[116~122]，其中有为了消除氧含量波动的二维传感器[122]和各种针尖型传感器[121]。在这些应用中，所获得的结果是令人鼓舞的，传感器在体内的稳定工作时间可达到数小时，甚至数天之久。Shichiri 等设计的传感器在切除胰腺的狗体内进行了长达 3d 的连续监测，并在一些志愿者的体内进行了试验[119,120]。针尖型传感器采用了细铂丝作为基体，涂布了一层含有葡萄糖氧化酶的醋酸纤维素膜和聚氨基甲酸乙酯膜，镀有银的不锈钢外套管作为阴极。为了减少内源性电活性物质和氧浓度变化而产生的干扰，一些酶电极采用了氧化还原中间体，并用于活体分析。有关酶电极的原理和详细资料可以参看第十三章“电化学生物传感器”中第一节“固化酶电化学生物传感器”。

采用金属表面原子作为电化学催化剂，为解决酶催化剂不足之处提供了一条新的途径。Lerner 等采用铂电极直接氧化葡萄糖，并在牛血清中进行测定，获得了良好的结果[123]。Marincic 等也做了类似的研究，在模拟生理条件下，用铂电极测定葡萄糖取得了重现的结果[124]。Lewandowski 等采用铂黑电极在狗体内连续测定血液中葡萄糖[125]。其他金属表面，例如金和金的氧化物也显示了对葡萄糖氧化的催化作用[126]。为了提高催化性能和长期稳定性，正在探索导致金属表面反应活性的机理。

连续监测糖尿病人体内葡萄糖、钾和钙含量的床边分析仪已有报道[127]。

氧的活体测定是电分析化学在临床医学方面最重要的应用之一。氧在一定电位下可在固体电极上还原，这一电化学特性已经成功地用于动物体内氧含量测定。还原电流与被测液中氧浓度有一定比例关系。铂电极常常作为工作电极，并覆盖一层透气疏水膜防止杂质干扰。膜的厚度和结构直接影响测定精确度。一般来讲，较薄的膜具有较快的响应，受氧在被测介质中的扩散系数影响较大。此外，在测定低含量氧时，温度对测定电流的影响，以及

背景电流的干扰也是值得注意的。各种导管型电极往往用于血液中氧的测定[128,129]，而针尖型电极多用于组织中氧的分析[130]。例如，Jank 等把导管插入人体动脉和静脉血管中，连续在体监测血氧浓度的变化[129]。虽然，氧的活体分析已经成功地应用了 30d 之久，但是，在人体中使用插入型氧电极时，应特别注意电极及管体材料与人体器官之间的排斥性，以防止意外事故的发生。

三、其他活体伏安分析

为了估价用于器官移植的肾脏功能，Koryta 等对肾脏皮质中的抗坏血酸进行了伏安测定。实验中采用铂工作电极，记录抗坏血酸的循环伏安曲线。由于健康肾脏的皮质层对抗坏血酸的进入和流出有很好的响应，而受损肾脏的透析速率明显降低，因此，根据对抗坏血酸的响应能力，可以判断被移植的肾脏是否完好[131]。

采用活体伏安技术可以直接测定动物体内的药物含量，为医学和药学研究提供重要的资料。Wang 以其同事设计了一种长管型碳糊电极[191]，插入猴子的体内，观察药物扑热息痛在血流中的浓度变化情况。Morgan 和 Freed 采用扑热息痛作为活体分析的内标准物质，对伏安电极进行体内标定，快速测定血液组分浓度[132]。活体分析中，由于电极在插入过程中会引起灵敏度改变，上述内标准方法大大减少了由此而产生的误差。Meulemans 采用微型炭棒作为导管型电极的顶端，测定了大鼠血流中抗菌素药物的浓度[133]。电极放置在静脉血管中，采用示差脉冲伏安法测定了血液中氯霉素的含量。Feher 等设计了一种活体分析中微型电解池，该电解池带有硅橡胶基石墨电板，可以放入动物的动脉或静脉血管之中[134]。采用该装置测定了猫静脉血管中缬氨霉素，活体分析时间达 4h 之久。

由于活体伏安技术在生命科学研究具有十分重要的作用，各种新的伏安探针不断出现[135]。一方面，人们不断地扩大这种方法的测定的范围，特别是测定更多的生命活性物质、药物等；另一方面，也不断改进该方法的选择性和抗干扰性，特别是防止基体物质对电极的毒化和内源性电活性物质的干扰。例如，采用涂布保护膜的方法，可以减少电极表面蛋白质吸附，提高测定结果稳定性。又如采用固化酶电极，可以显著改善活体分析的选择性。随着原有技术的改进和新技术的采用，活体伏安技术必将会发挥更大的作用。

第二节　微型离子选择性电极在体分析

连续在体监测血液中各种电解质浓度在医学研究和临床诊断上具有重要价值，采用微型离子选择性电极是实施这种分析的最有效途径之一。医学上的迫切需要促使分析化学家设计和研制了用于活体分析的微型离子选择性电极。

Walker 首先采用微型离子选择性电极测定了体内细胞间液中的钾离子和氯离子[136]。电极的基体是一个顶端十分尖细的玻璃毛细管，利用毛细管作用在其内部充入液体离子交换剂。电极的尖端经过仔细地抛光处理，以减少电极在插入体内过程中产生的损伤。还有不少研究人员采用离子通透膜直接与电极导体接触，这样可以省去内充参比溶液，进一步减小电极的尺寸和体积。电极导体可以采用金属导线、金属或石墨微型圆盘、以及半导体材料（例如离子选择性场效应晶体管）。不同结构的微型离子选择性电极各有其优点，但也有不足之处[137]。

研制可靠性高、重现性好的在体电位型传感器，主要的难点之一是选择一支稳定的参比电极[138]。在测量过程中，电极与被测液体接触必须高度稳定可靠，因为，被测物浓度引起的

电位变化是不大的，有时仅只有几毫伏。在活体分析特殊环境中，考虑到液体接触和流动引起的电位波动，很多常规的参比电极是不适合采用的。此外，参比电极应尽可能靠近工作电极，两者之间不应有任何其他元件或异物阻挡溶液离子的通导。Margules 等研制了一种用于活体分析的特殊参比电极[139]，该电极在动物体内 8h，仍保持高度稳定。

在活体电位分析中，另一个难点是动物体液中的组分对电极的干扰和污染。例如，血液中的血纤维蛋白沉积在 pH 电极的表面，使电极的响应时间增长[140]。很多体内生物物质常会吸附在电极上，使所测得的电位发生缓缓漂移，影响了测定准确度。这种现象在长时间连续活体监测中是经常出现的，特别是电极插入生物体内的最初阶段，这种漂移比较显著。因此，在活体分析中，若条件允许时，应使电极在生物体内保持一段时间，在信号基线稳定之后，再进行测定。关于微型离子选择性电极的结构和应用可以参考有关评论和综述[131,141,142]。

一、钾、钠离子分析

钾、钠离子是维持正常生命活动所必须的几种主要离子，也是人体液内含量最高的几种阳离子。钾离子在细胞内液中约占阳离子总量的 77%，而细胞外液中的阳离子主要为钠离子，约占阳离子总量的 92%。它们对维持细胞的正常物质代谢、细胞渗透压和酸碱平衡、以及维持神经肌肉的兴奋具有重要作用。测定生物体内和细胞中钾、钠离子含量，不仅为生命科学提供直接生理信息，而且在医学诊断方面具有重要临床价值。

瑞士联邦技术学院的 Simon 采用电位法监测体内钾、钠离子做了大量工作。在早期的研究中，他采用以缬氨霉素为基体的选择性电极，连续测定心脏手术病人血液中的钾含量[143]。在手术过程中，为了维持心脏的正常功能，钾含量必须保持在一定的生理范围之内。所用的电化学分析仪可以每两分钟，甚至可快至（10～20）s 内提供血钾测定结果。测定结果与火焰光度法结果十分相符，然而，采用火焰光度法需要离心分离，测定时间大约为 10min。由于电极响应十分迅速，测定几乎与手术过程同步，大大减少了测定时间延误而造成的医疗事故。此后，Simon 及其同事又采用微机控制系统连续监测病人导尿管中未经稀释尿液中钾、钠含量[144]。该装置自动制作标准曲线，并反复测定活度系数，从而准确而连续地进行样品分析，并成功地应用于特别护理病房和心脏手术过程监测。这些工作显示了在体电化学分析在医学临床应用方面的巨大潜力。

为了测定细胞内离子含量，已研制了一种直径仅为 1μm 的中性载体钠离子选择性微电极[145]。另一些研究组报道了测定肾脏[146]、骨骼肌肉[147]和狗静脉中[148]的钾离子活度。一种导管型修饰电极已用来监测病人静脉血液中钾含量，该电极基体为银丝，表面涂有一层含有缬氨霉素的有机硅聚合物[149]。

二、活体 pH 测定

在生命活动过程中，生物体内不断地产生酸性和碱性代谢产物。此外，还有相当数量的酸性或碱性物质从外界（例如通过食物）进入体内。但是在正常生理情况下，机体内含有的酸性和碱性物质，总是保持一定的数量和比例。例如，人体液中的酸碱度（pH 值）总是稳定在一个狭窄的范围内。

在动物体中，由于血液不断循环，使机体各组织互相联系，互相沟通。因此血液 pH 值的改变，可以反映整个机体酸碱平衡的情况。正常人血液呈微碱性，pH＝7.40±0.05。当血液 pH 值低于正常值时，机体将发生酸中毒，高于正常值时将发生碱中毒。此时，机体的代谢机

能会发生故障，严重时可导致死亡。

早期用于活体 pH 测定的电极是一种特制的微球玻璃电极，该电极装在皮下注射器的针头内，直接插入体内待测部位[150]。虽然玻璃电极在广泛的 pH 范围内都有很好的响应，但也有自身的缺点。一个主要的问题是玻璃电极的顶端难以微型化。减小玻璃电极体积有两个主要限制因素，其一是玻璃膜的厚度；其二是电极的针尖化。Pucacco 和 Carter 提出了减小 pH 玻璃膜厚度的方法，研制了一种亚微米级直径的 pH 电极，并且具有快速电位响应[151]。Savinell 等报道了一种内充非水参比溶液的 pH 电极，该电极的特殊设计使其在插入体内的过程中保持稳定[152]。Stamm 等研制了一种连续监测组织内 pH 变化的微型玻璃电极，特别适用于胎儿的体内测定[153]。玻璃电极由于依靠玻璃膜产生 pH 响应，本身具有很高的内阻。由此而产生的问题是，在仪器电子线路噪音较大的环境中，难以进行可靠和重现的测定。例如在特别护理病房和手术室中都有多种电子仪器和电气设备，这些仪器发出的各种电子干扰，有可能影响玻璃 pH 微电极的活体分析。尽管如此，玻璃膜 pH 电极还是在临床环境中成功地进行了多种测定。例如，在肺部换气不足的情况下，活体测定了血液中 pH 的变化情况[154]；以及连续测定胎儿头皮组织内的 pH 情况[155]。

各种非玻璃 pH 微型电极也有报道。例如带有离子交换剂和中性载体的微型液膜电极[156,157]，以锑[158]、钯[159]和钨[160]为基体的金属-金属氧化物电极，以及离子选择性场效应晶体管[161]都成为新的微型 pH 探针，并且用于连续测定组织内部 pH[162]。导管型氢离子选择性场效应晶体管已发展为商品，并用于血管内 pH 测定[163]。有些 pH 探针还用于细胞内和肌肉中 pH 测定[164,165]。

三、钙和其他离子分析

钙在人体中含量很高，成人体内含钙总量约为 1200g。虽然 99%的钙积存于骨骼及牙齿中，但体液中的微量钙离子具有重要的生理作用。

Lanter 等采用几种不同类型的钙离子选择性液膜微电极进行了实验，发现这些电极与相应的常规电极相比，检测下限有所上升，并认为这是由于微电极液膜和被测溶液的界面上动力学过程变得缓慢所致[166]。Ammann 等详细地对钙离子微电极的结构和应用进行了评价和总结[167]。钙离子选择性电极用于动物体内和细胞中测定已有很多报道。例如，测定细胞间液[168]和兔肌肉中钙离子活度[169]，以及采用离子选择性场效应管和中性载体电极连续活体测定狗体内钙离子浓度的变化[170~172]。

测定各种其他离子的微型选择性电极也有很多应用。Simon 研究组研制了直径 1μm 的中性载体微电极，并测定了细胞间液中镁离子活度[173]。Czaban 等制作了一种固体微电极并测定了重金属和卤素离子[174]。Vogel 等采用微型固体氟离子电极在纳升体积中进行了成功的测定[175]。Leader 对 Ag-AgCl 电极进行了改进，测定了细胞间液中氯离子含量[176]。类似的工作还有采用氯离子选择性电极长时间监测猪平滑肌细胞中氯离子活度[177]。

测定血液中二氧化碳浓度对于手术和特别看护的危重病人具有重要重义，因此，需要有可靠的在体传感器连续监测二氧化碳浓度变化。Opdycke 等研制了一种导管型二氧化碳传感器[178]，其内部为管状高分子 pH 电极，外部为可以渗透二氧化碳的硅酮橡胶管。该结构可以有效地保护其敏感部分在导管插入体内时不受损坏，并有效地减小传感器的体积。该传感器在狗静脉中成功地连续测定 CO_2 浓度变化情况，并与常规血气分析仪的结果完全相符。此外，亦有采用微型玻璃 pH 电极[179]和金属-氧化物 pH 电极[180]制作的 CO_2 传感器进行活体分析的

报道。

Justise 等研制了一种测定乙酰胆碱和胆碱的微型离子选择性电极，其原理为胆碱与六硝基二苯胺反应形成络合物而产生电位变化[181]，电极在（10^2～5×10^{-5}）$mol\cdot L^{-1}$范围内接近能斯特响应。该电极已成功地应用于脑活体分析，由于常用的伏安微电极仅能测定脑内易氧化组分，该电极的应用为脑研究提供了新的信息。

电位型传感器也用于对肾透析病人的连续监测。Klein 等设计了一种测定透析仪流出液中尿素含量的仪器，仪器中的流动型尿素酶反应器将尿素转化为氨，当氨随透析液流出时，采用氨选择性电极测定[182]。尿素也可以采用一种直径只有 10μm 的氨电极测定，该电极的顶部固化有尿素酶，酶促反应产生的氨由下部电极测定，电极响应时间为（30～45）s，浓度测定范围为（10^{-2}～10^{-4}）$mol\cdot L^{-1}$[183]。

第三节　无损电化学传感器

在体电化学分析往往需要通过针刺或手术将传感器插入生物体内，虽然，新型传感器体积很小，但总是不可避免地会对测定对象产生损伤。为了避免这类损伤，近年来出现了一类无损电化学传感器，在气体测定方面已经得到成功地应用。

较常见的无损分析仪器是所谓“透过皮肤”连续测定氧和 CO_2 的电化学传感器。这种传感器对病人和婴儿是十分有用的，因为连续采血进行化验，不仅病人和新生儿身体难以承受，而且有可能引发各种感染。上述无损分析的实质是测定穿透皮肤，到达体外气体的浓度。为了保证体内气体浓度和体外浓度具有很好的相关性，最有效的方法是增加皮肤的渗透性。这类商品仪器采用的方法是将皮肤加热至 44℃，促进体内气体扩散到皮肤表面后，再进行测定。

目前使用的氧气无损分析传感器基本上是属于 Clark 型氧电极，但为了适应无损分析的特殊需要进行了重新设计，并减小了电极体积。常用的 CO_2 无损分析传感器采用了多孔四氟乙烯膜或硅酮橡胶膜，皮肤表面的被测气体透过薄膜，渗入内充碳酸盐溶液，由 pH 电极测定内充溶液酸度变化，与常规 CO_2 气敏电极十分相似。人们正在设计和研制新型的无损电化学传感器，同时连续检测体内的 O_2，CO_2 和 pH。

Cassady 探讨了影响体内和体外气体浓度相关性的因素，其中包括仪器设计、使用方法、皮肤渗透性、标准曲线和传感器的选择性等[184]。迄今为止，无损监测新生儿血氧含量是应用最广，并为医学界普遍接受的方法。但是，无损分析在成年人中的应用仍有争议，因为所得数据与血气分析仪的结果有一定差距。Wimberly 等研究了 O_2 和 CO_2 无损分析在成年人中的应用情况，认为无损电化学传感器测定二氧化碳响应迅速、结果可靠，与体内毛细血管中 CO_2 含量有很好的相关性。但是，测定氧的结果都有一定差异[185]。在无损分析中，考虑到测定过程中出现的结果漂移现象，制作标准曲线的间隔不应超过数小时[186]。

汗液中氯离子含量与囊性纤维化遗传性疾病有关，因此也是医学临床诊断感兴趣的分析项目之一。Warwick 等采用皮肤氯离子电化学传感器，以电位法测定汗液中氯离子浓度。在测定过程中，传感器与皮肤间的压力和接触时间对结果几乎没有影响[187]。采用头部扁平的电化学传感器可以扫描身体各部，进行快速测定，在医学上具有临床价值。Green 等测定了身体各部分汗液中钠、氯和氢离子活度，不仅速度快，而且精度高，并对温度、接触时间等影响因素进行了探讨[188]。

一些测定体内其他各种组分的新型无损电化学传感器也不断出现。Guilbault 的研究组研

制了测定体内粘液中葡萄糖含量的传感器[189]；同时测定血红蛋白和 pH 的无损传感器也有报道[190]。随着高新技术的不断发展，例如超薄膜印制技术的日趋完善，将会使新型皮肤表面无损电化学传感器价格更便宜，性能更优越。

参考文献

1 Armstrong-James M, Fox K, Kruk Z L et al. J Neurosci Meth, 1981; 4: 385

2 Millar J, Armstrong-James M, Kruk Z L. Brain Res, 1981; 205: 419

3 Kuhr W G, Wightman R M. Brain Res, 1986; 381: 168

4 Howell J O, Kuhr W G, Ensmann R E, Wightman R M. J Electroanal Chem, 1986; 209: 77

5 Marsden C A. Measurement of Neurotransmitter Release in Vivo. IBRO Handbook Seriies: Methods in the Neurosciences, v 6. Chichester: Wiley-Interscience, 1984

6 Justice J B. Voltammetry in the Neurosciences. Clifton, NJ: Humana, 1987

7 Marsden C A, Joseph M H, Kruk Z L, et al. Neuroscience, 1988; 25: 389

8 Nicholson C, Rice M E. in: Boulton A A , Baker G B, Walz W (eds.), Neuromethods: The Neuronal Microenvironment. Clifton, NJ: Humana, 1988: 247～341

9 Wightman R M, May L J, Michael A C. Anal Chem, 1988; 60: 769A

10 Gonon F, Buda M, Cespuglio R et al. Nature, 1980; 286: 902

11 Gonon F, Buda M, Cespuglio R et al. Brain Res, 1981; 223: 69

12 Nicholson C, Phillips J M. J Physiol (London), 1981; 321: 225

13 Nicholson C. Brain Res, 1985; 333: 325

14 Nicholson C, Rice M E. Ann N Y Acad Sci, 1986; 481: 55

15 Nicholson C. In: Schmitt F O, Worden F G et al. The Neurosciences Fourth Study Program, Cambridge, MA: MIT Press, 1979: 457

16 Nicholson C. Neurosci Res Prog Bull, 1980; 18: 177

17 Kissinger P T, Hart J B, Adams R N. Brain Res, 1973; 55: 209

18 Gonon F G, Navarre F, Buda M J. Anal Chem, 1984; 56: 573

19 Crespi F, Martin K F, Marsden C A. Neuroscience, 1988; 27: 885

20 Zetterstrom T. Pharmacological Analysis of Central Dopaminergic Neurotransmission Using a Novel in vivo Brain Perfusion Method: [PhD. Thesis]. Stockholm: Karolinska Institute, 1986

21 Johnson R D, Juatice J B. Brain Res Bull, 1983; 10: 567

22 Benveniste H. J Neurochem, 1989; 52: 1667

23 Church W H, Justice J B, Byrd J D. Eur J Pharmac, 1987; 139: 345

24 Moghaddam B, Bunney B S. J Neurochem, 1989; 53: 652

25 Zetterstrom T, Sharp T, Collin A K et al. Eur J Pharmac, 1988; 148: 327

26 Benveniste H, Hansen A J, Ottosen N S. J Neurochem, 1989; 52: 1741

27 O'Neill R D. Brain Res, 1990; 507: 267

28 Adams R N. J Pharm Sci, 1969; 58: 1171

29 Galus Z. Fundamentals of Electrochemical Analysis. Chichester: Ellis Horwood, 1973: 188～193

30 Gonon F G, Fombarlet C M, Buda M J et al. Anal Chem, 1981; 53: 1386

31 Feng J X, Brazell M, Renner, K et al. Anal Chem, 1987; 59: 1863

32 Akiyama A, Kato I, Ishii K et al. Anal Chem, 1985; 57: 1518

33 Poon M, MeCreery R L. Anal Chem, 1986; 58: 2745

34 Kepley L J, Bard A J. Anal Chem, 1988; 60: 1459

35 Anjo D M, Kahr D, Khodabakhsh M M et al. Anal Chem, 1989; 61: 2603

36 Capella P, Ghasemzadeh B, Mitchell K et al. Electroanalysis, 1990; 2: 175

37 Gerhardt G A, Oke A F, Nagy G et al. Brain Res, 1984; 290: 390

38 Brazell M P, Feng J, Kasser R J et al. J Neurosci Meth, 1987; 22: 167
39 Blaha C D, Lane R F. Brain Res Bull, 1983; 10: 861
40 Marrocco R T, Lane R T, Mcclurkin J W et al. J Neurosci, 1987; 7: 2756
41 Howard-Butcher S, Blaha C D, Lane R T. J Pharmac Exp Ther, 1985; 233: 58
42 Glynn G E, Yamamoto B K. Brain Res, 1989; 481: 235
43 Yamamoto B K, Pehek E A. Brain Res, 1990; 506: 236
44 Lyne P D, O'Neill R D. Anal Chem, 1989; 61: 2323
45 Gerhardt G A, Rose G M, Gratton A P et al. Progress in Catecholamine Research, Part B: Central Aspects. New York: Alan R. Liss, 1988: 125~132
46 Ewing A G, Dayton M A, Wightman R M. Anal Chem, 1981; 53: 1842
47 Michael A C, Ikeda M, Justice J B. Neurosci lett, 1987a; 76: 81
48 Michael A C, Ikeda M, Justice J B. Brain Res, 1987b; 421: 325
49 Wilson R L, Wightman R M. Brain Res, 1985; 339: 219
50 Wilson R L, Kamata K, Bigelow J C et al. Brain Res, 1986; 370: 393
51 Oh C, Gardiner T W, Rebec G V. Brain Res, 1989; 480: 184
52 Marsden C A, Martin K F, Routledge C et al. Ann N Y Acad Sci, 1986; 473: 106
53 Maidment N T, Mareden C A. Brain Res, 1985; 338: 317
54 Maidment N T, Mareden C A. Eur J Pharmac, 1987; 136: 141
55 D'Angio M, Serrano A, Rivy J P et al. Brain Res, 1987; 409: 169
56 Clemens J A, Phebus L A. Brain Res, 1983; 267: 183
57 Ford A P D W, Marsden C A. Brain Res, 1986; 379: 162
58 Crespi F, Keane P E, Morre M. Br J Pharm, 1986; 87: 279
59 Crespi F, Jouvet M. Brain Res, 1984; 299: 113
60 Freed C R. Ann N. Y Acad Sci, 1986; 473: 188
61 Broderick P A, Jacoby J H. Diabetes, 1988; 37: 956
62 Lindsay W S, Herndon J G, Blakely R D et al. Brain Res, 1981; 220: 391
63 D'Angio M, Scatton B. Neurosci Lett, 1989; 96: 223
64 Keller R W, Striker E M, Zigmond M J. Brain Res, 1983; 279: 159
65 Joseph M H, Kennett G A. Brain Res, 1983; 270: 251
66 D'Angio M, Serrano A, Driscoll P et al. Brain Res, 1988; 451: 237
67 Boutelle M G, Svensson L, Fillenz M. Neuroscience, 1989; 30: 11
68 Brozoski T J, Altemus K L. Brain Res, 1986; 364: 275
69 Joseph M H, Fillenz M, MacDonald I A et al. Monitoring Neurotrasmitter Release During Behavior. Chichester: Ellis Horwood, 1986
70 Conti J C, Strope E, Adams R N et al. Life Sci, 1978; 23: 2705
71 Gonon F G, Buda M J. Neuroscience, 1985; 14: 765
72 Commissiong J W. Biochem Phramac, 1985; 34: 1127
73 Abercrombie E D, Keller R W, Zigmond M J. Neuroscience, 1988; 27: 897
74 Kuczenski R, Segal D. J Neurosci, 1989; 9: 2051
75 Martin K F, Marsden C A. Eur J Pharmac, 1986; 121: 135
76 Kovachich G B, Mishra O P. Neurosci Lett, 1982; 34: 83
77 Kovachich G B, Mishra O P. Neurosci Lett, 1983; 37: 63
78 Kovachich G B, Mishra O P. Neurosci Lett, 1984; 52: 153
79 Ewing A G, Wightman R M, Dayton M A. Brain Res, 1982; 249: 361
80 Gerhardt G A, Rose G M, Hoffer B J. Brain Res, 1987; 413: 327
81 Gratton A, Hoffer B J, Gerhardt G A. Neuroscience, 1989; 29: 57
82 Gerhardt G A, Friedemann M, Brodie M S et al. Brain Res, 1989; 499: 157

83 Hefti F, Felix D. J Neurosci Meth, 1983; 7: 151

84 Ewing A G, Alloway K D, Curtis S D et al. Brain Res, 1983b; 261: 101

85 Gardiner T W, Armstrong-James M, Caan A W et al. Brain Res, 1985; 344: 181

86 Kuhr W G, Wightman R M, Rebec G V. Brain Res, 1987; 418: 122

87 Nagy G, Moghaddam B, Oke A et al. Neurosci Lett, 1985; 55: 119

88 Moghaddam B, Adams R N. Ann N. Y Acad Sci, 1986; 481: 107

89 Moghaddam B, Schenk J O, Stewart W B et al. Can J Physiol Pharmac, 1987; 65: 1105

90 Nagy G, Rice M E, Adams R N. Life Sci, 1982; 31: 2611

91 Kelly R S, Wightman R M. Brain Res, 1987; 423: 79

92 Meulemans A, Poulain B, Baux G et al. Anal Chem, 1986; 58: 2088

93 Kim Y T, Scarnulis D M, Ewing A G. Anal Chem, 1986; 58: 1782

94 Meulemans A, Poulain B, Baux G et al. Brain Res, 1987; 414: 158

95 Chien J B, Saraceno R A, Ewing A G. in: Dryhurst G, Katsuni N et al. Redox Chemistery and Interfacial Behavior of Biological Molecules. New York Plenum, 1988: 417～424

96 Chien J B, Wallingford R N, Ewing A G. J Neurochem, 1990; 54: 633

97 Adams R N. Prog in Neurobio, 1990; 33: 297

98 O'Neill R D. Analyst, 1994; 119: 767

99 金文睿，汪乃兴，彭图治等. 生物电分析化学. 济南：山东大学出版社，1994. 325 页

100 杨藻宸主编. 药理学总论. 人民卫生出版社，1989. 714 页

101 吴持平，陈洪渊，方惠群. 分析化学，1988；16：566

102 傅业伟，郑建斌，傅紫霞. 分析化学，1990；18：485

103 彭图治，王国顺，李惠萍等. 高等学校化学学报，1993；14：1374

104 金国章，许守玺，俞蓓平. 中国科学，1985；B辑：1015

105 黄开星，孙宝存，Gonon F 等. 中国药理学报，1991；12：32

106 曹于平，刘国卿，贾晓明等. 中国药理学报，1992；13：259

107 曹于平，刘国卿，彭图治. Asia Pacific J Pharmac，1992；7：159

108 盛玲玲，杨红英，葛振芳等. 上海针灸杂志，1987；6：24

109 彭图治，王国顺，吕红环等. 科学通报，1993；38：173

110 彭图治，王国顺，沈报恩等. 化学学报，1993；51：804

111 彭图治，吕红环，朱萍等. 生物化学与生物物理进展，1991；19：209

112 Peng T, Lu H, Liu G et al. Anal Lett, 1991; 24: 935

113 Peng T, Lu H, Liu G et al. Anal Lett, 1992; 25: 795

114 林志红，乔文建，李义勇. 分析化学，1992；20：628

115 林志红，乔文建. 分析化学，1993；21：196

116 Gough D A, Leypoldt J K, Armour J C. Diabetes Care, 1982; 5: 190

117 Clark L C, Duggan C A. Diabetes Care, 1982; 5: 174

118 Fisher U, Abel P. Trans Am Soc Artif Intern Organs, 1982; 28: 245

119 Shichiri M, Kawamori R, Yamasaki Y et al. Lancet, 1982: 1129

120 Shichiri M, Kawamori R, Haku N et al. Diabetes, 1984; 33: 1200

121 Churchouse S J, Mullen W H, Keedy F H et al. Anal Proceed, 1986; 23: 146

122 Gough D A, Lucisano J Y, Tse P H S. Anal Chem, 1985; 57: 2351

123 Lerner H, Giner J, Soeldner J S et al. Ann N Y Acad Sci, 1984; 428: 263

124 Marincic L, Soeldner J S, Giner J et al. Electrochem Soc, 1979; 126: 43

125 Lewandowski J J, Szczepanska-Sadowska E, Kirzymien J et al. Diabetes Care, 1982; 5: 238

126 Makovas E B, Liu C C. Bioelectrochem Bioenerg, 1986; 15: 157

127 Fogt E J, Eddy A R, Clemens A H et al. Clin Chem, 1980; 26: 1425

128 Yokota H, Kreuzer F. Pflugers Arch Ges Physiol, 1973; 340: 291

129 Jank K, de Hemptinne J, Swietochowski A et al. J Appl Physiol, 1975; 38: 730

130 Whalen W J. J Appl Physiol, 1967; 23: 798

131 Koryta J, Brezina M, Pradac J et al. in: Bard A J (ed.), Electroanalytical Chemistry, v 11. New York: Marcel Dekker, 1979

132 Morgan M E, Freed C T. J Pharm Exp Ther, 1981; 219: 49

133 Meulemans A. Anal Chem, 1987; 59, 1872

134 Feher Z, Nagy G, Toth K et al. Analyst, 1974; 99: 699

135 Vadgama P. Trends Anal Chem, 1984; 3: 13

136 Walker J L. Anal Chem, 1971; 43: 89A

137 Arnold M A, Meyerhoff M E. Anal Chem, 1984; 56: 20R

138 Tseung A C A, Goffe R A. Med Biol Eng Comput, 1978; 16: 677

139 Margules G S, Hunter G M, MacGregor D C. Med Biol Eng Comput, 1983; 21: 1

140 Lofgren O. Arch Gynecol, 1978; 226: 17

141 Somjen G G. in: Zeuthen T (ed.), Applications of Ion-Selective Microelectrodes, chap 12. New York: Elsevier, 1981

142 Krnjevic K, Morrise M E. in: Zeuther T (ed.), Applications of Ion-Selective Microelectrodes, chap 12. New York: Elsevier, 1981

143 Osswald H F, Asper R, Dimai W et al. Clin Chem, 1979; 25: 39

144 Dutsch S, Jenny H B, Schlatter K J et al. Anal Chem, 1985; 57: 578

145 Steiner R A, Oehme M, Ammann D et al. Anal Chem, 1979; 51: 351

146 Khuri R N, Agulian S K, Wise W M. Pluger's Arch, 1971; 39: 1971

147 Hnik P, Vyskovil F, Kriz N et al. Brain Res, 1972; 40: 559

148 Treasure T. Intens Care Med, 1978; 4: 277

149 Hill J L. in: Lubbers D W, Acker H, Buck R P (eds.), Progress in Enzyme and Ion-Selective Electrodes. Berlin: Springer, 1981; 81~85

150 Czaban J D, Rechnitr G A. Anal Chem, 1976; 48: 277

151 Pucacco L R, Carter N W. Anal Biochem, 1987; 89: 151

152 Savinell R F, Liu C C, Kowalsky T E et al. Anal Chem, 1981; 153: 552

153 Stamm O, Latscha H, Janecek P. Am J Obstet Gynecol, 1976; 124: 193

154 Band D M, Semple S J. Proc Physiol Soc (London), 1966: 58

155 Nickelsen C, Thomsen S G, Weber T. Br J Obster Gynecol, 1985; 92: 220

156 Clare-Harmon M, Pool-Wilson P A. J Physiol (London), 1981; 315: 1

157 Ammann D, Lanter F, Steiner R A et al. Anal Chem, 1981; 53: 2267

158 Mackenzie J W, Salkind A J, Topaz S R. J Surg Res, 1974; 16: 632

159 Grubb W T, King L H. Anal Chem, 1980; 52: 270

160 Caldwell P C. J Physiol (London), 1953; 120: 31

161 Bergveld P, Bousse L. Ned Tijdschr Natuurkd A, 1983; A49: 74

162 Mindt W, Maurer H, Moeller W. Arch Gynecol, 1978; 226: 9

163 Bergveld P. Biosensors, 1986; 2: 15

164 Caldwell P C. J Physiol (London), 1954; 126: 169

165 Gebert G, Friedman S M. J Appl Physiol, 1973; 34: 122

166 Lantèr F, Steiner R A, Ammann D et al. Anal Chim Acta, 1982; 135: 51

167 Ammann D, Meier P C, Simon W. in: Ashley C C, Campbell A K (eds.), Detection and Measurement of Free Calcium in cells. Amsterdam: Elsevier, 1979; 117~129

168 Hamaguchi Y. Role Calcium Biol Syst, 1982; 1: 85

169 Lee C O, Uhm D Y, Dresdner K. Science, 1980; 209: 699

170 McKinley B A, Wong K C, Janata J. Crit Care Med, 1981; 9: 333

171 Anker P, Ammann D, Meier P C et al. Clin Chem, 1984; 30: 454

172 McKinley B A, Saffle J, Jordan W S et al. Med Instrument, 1980; 14: 93
173 Lanter F, Erne D, Ammann D et al Anal Chem, 1980; 52: 2400
174 Czaban J D, Rechnitz G A. Anal Chem, 1973; 45: 471
175 Vogel G L, Chow L C, Brown W E. Anal Chem, 1980; 52: 375
176 Leader J P. Proc Univ Otago Med Sch, 1982; 60: 34
177 Aickin C C, Brading A F. J. Physiol, 1982; 326: 139
178 Opdycke W, Meyerhoff M E. Anal Chem, 1986; 58: 950
179 Lai N C, Liu C C, Brown E G et al. Med Biol Eng, 1975; 13: 876
180 Van Kempem L H J, Kreuzer F. Respir Physiol, 1975; 23: 371
181 Jaramillo A, Lopez S, Justice J B et al. Anal Chim Acta, 1983; 146: 149
182 Klein E, Whalthen R L. US Patent 4, 1981; 244: 787
183 Joseph J P. Anal Chim Acta, 1985; 169: 249
184 Cassady G. J Pediatr, 1983; 103: 837
185 Wimberly P D, Pederson K G, Thode J et al. Clin Chem, 1983; 29: 1471
186 Kost G J, Chow J L, Kenny M A. Clin Chem, 1983; 29: 1534
187 Warwick W J, Hansen L G. Clin Chem, 1978; 24: 381
188 Green M, Behrendt H, Libien G. Clin Chem, 1972; 18: 427
189 Guilbault G G. International Symposium on Electroanalysis and Sensors, Cardiff, Appril 1987: 52
190 Hicks J M. Clin Chem, 1985; 31: 1931
191 Wang J, Hutchins L D, Selim S et al. Bioelectrochem Bioenerg, 1984; 12: 193

索 引

四划

五划

六划

七划

八划

九划

十划

十一划

十三划

十四划

其他

P